

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE DIJON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Norbert GERARD

PREMIERE THESE

Contribution à l'étude de la dégradation thermique
de l'acide oxalique et des oxalates alcalino-terreux hydratés

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 3 JUIL. 1967 devant la Commission d'Examen

MM.	P. BARRET	<i>Président</i>
	R. HOCART	} <i>Examineurs</i>
	P. HAGENMULLER	
Mme.	G. WATELLE	

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE DIJON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Norbert GERARD

PREMIERE THESE

Contribution à l'étude de la dégradation thermique
de l'acide oxalique et des oxalates alcalino-terreux hydratés

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

devant la Commission d'Examen

MM. P. BARRET

R. HOCART

P. HAGENMULLER

Mme. G. WATELLE

Président

} *Examineurs*



FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE DIJON

Doyen

M. R. CIRY

Assesseur

M. J. BOUCHARD

Professeurs titulaires

M. J. DECOMBE
B. D'ORGEVAL-DUBOUCHET
C. ARNAL
R. HUSSON
J. TIROUFLET
L. MARIOT
J. ARBAULT
P. BARRET
G. CLEMENT
C. BARON
C. NOIROT
P. HENRY

Professeurs à titre personnel

M. R. AMIOT
P. RAT

Professeurs sans Chaire

M. J. CHAUDONNERET
F. BUGNON
Mme. G. WATELLE
P. FOURNARI
P. PIGEAUD
P. VERNIER
J. MORET-BAILLY

Maîtres de Conférences

M. P. CACHON
A. HANEN
L. REY
L. GODEFROY
H. TINTANT
R. GUYOT
Mme. G. GODEFROY
C. JOUBERT
V. TOPENTCHAROV

Professeurs Honoraires

M. R. DENIS
F. LAGRANGE

A la mémoire de mon Père.

A ma Mère.

A Arlette et Emmanuel.

MONT-PARIS

A Madame Le Professeur WATELLE-MARION

Chef du Laboratoire de Chimie du Premier Cycle.

AVANT-PROPOS

Que Madame le Professeur WATELLE trouve ici le témoignage sincère de ma respectueuse gratitude pour la bienveillance constante et les encouragements journaliers qu'elle m'a prodigués au cours de ce travail qu'elle a dirigé.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur BARRET, Directeur du Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury et pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son Service.

Que Monsieur le Professeur HOCART trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'il a manifesté au cours de ce travail et pour avoir accepté d'être membre de mon jury.

Je prie Monsieur le Professeur HAGENMULLER d'agréer mes vifs remerciements pour avoir bien voulu accepter d'être membre du jury.

Je remercie Monsieur le Professeur BOUCHARD qui a mis à notre disposition l'atelier, de la Faculté des Sciences, qui a réalisé les différents prototypes.

Je remercie également Madame THRIERR-SOREL, Monsieur LALLEMANT ainsi que tous les Chercheurs du Laboratoire associé pour les excellentes relations de travail qui ont été les nôtres au cours de ces cinq années.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	
CHAPITRE I - GENERALITES ET TECHNOLOGIE	13
Principes d'utilisation des méthodes expérimentales	13
Thermogravimétrie	16
Analyse par diffraction des rayons X à température et sous pression contrôlées	19
Réalisation d'un prototype de cellule chauffante	27
Adaptation de la cellule chauffante à l'étude des hydrates	34
Couplage de l'analyse thermique différentielle et de l'analyse par diffraction des rayons X	35
Mesure des densités - Réalisation d'un appareil inédit	38
CHAPITRE II - ACIDE OXALIQUE	41
- Etude bibliographique	41
- Résultats expérimentaux	41
Identification par diffractométrie X de la phase hydratée et des variétés de l'anhydre	43
Etude de l'équilibre $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \dots$	46
Mécanisme de la déshydratation	54
CHAPITRE III - OXALATES DE CALCIUM	56
- Etude bibliographique	56
- Résultats expérimentaux	59
I Oxalate de calcium monohydraté	59
- Etude thermogravimétrique de l'équilibre $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	59
- Mise en évidence par diffraction X de deux variétés polymorphiques de l'anhydre	61
- Etude par couplage de l'analyse thermique différentielle et de la diffraction des rayons X	64

	Pages
- Diagramme pression-température	65
- Mécanisme de la déshydratation	69
- Caractères topotactiques de la déshydratation	69
II Oxalate de calcium trihydraté quadratique	71
- Préparation et identification	71
- Etude sous pression de vapeur d'eau contrôlée de la thermolyse	72
Détermination du degré d'hydratation maximal	72
Etude de l'eau non stoechiométrique	73
Mécanisme de la thermolyse en montée de température	76
Diagramme pression-température	79
III Oxalate de calcium trihydraté monoclinique	81
- Préparation et identification	81
- Etude thermogravimétrique et analyse thermique différen- tielle	82
CHAPITRE III - OXALATES DE STRONTIUM	84
- Etude bibliographique	84
- Synthèse des oxalates de strontium	85
- Résultats expérimentaux	86
I Identification des différentes phases observées par dif- fraction des rayons X ;	86
II Etude de la déshydratation de l'oxalate de strontium mo- nohydraté	89
- Thermogravimétrie	89
- Réversibilité	90
- Diagramme pression-température	91
- Etude diffractométrique de la thermolyse de $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	92
- Mécanisme de la déshydratation	94
III Etude de la déshydratation de l'oxalate de strontium poly- hydraté	95
- Détermination du degré d'hydratation maximal	95
- Etude de l'eau non stoechiométrique	96
- Mécanisme de la thermolyse de $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot (2 + x) \text{H}_2\text{O}$ en mon- tée linéaire de température sous pression de vapeur d'eau contrôlée	97

	Pages
- Conclusion	105
CHAPITRE V - OXALATES DE BARYUM	106
- Etude bibliographique	108
- Préparation et identification des produits	109
- Résultats expérimentaux	113
I Oxalate de baryum hémihydraté	113
- Etude thermogravimétrique de l'équilibre $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BaC}_2\text{O}_4 + 0,5 \text{H}_2\text{O}$	113
- Etude en dessiccateur	113
- Etude diffractométrique et analyse thermique associées	113
- Diagramme pression-température	114
II Oxalate de baryum monohydraté	115
- Thermogravimétrie	116
- Etude diffractométrique couplée à l'ATD	116
- Diagramme pression-température	117
- Mécanisme de la déshydratation	118
III Oxalate de baryum dihydraté	119
- Diagramme pression-température	121
CONCLUSION	123
- Considérations sur le mécanisme de départ de l'eau de structure	123
- Influence de la pression de vapeur d'eau sur le déroulement d'une thermolyse	124
- Comparaison de la dégradation thermique et de la réhydratation de l'acide oxalique et des oxalates alcalino-terreux	127
RESUME	131
- Réalisation d'un appareillage inédit	131
- Résultats expérimentaux	132
BIBLIOGRAPHIE	134

INTRODUCTION

Ce travail, qui s'inscrit dans le cadre général de l'étude de la réactivité en phases solide-gaz, a pour but d'améliorer la connaissance du phénomène de déshydratation et de réhydratation de l'acide oxalique et des oxalates alcalino-terreux hydratés.

Les hydrates, qui résultent de l'association de l'eau avec les corps solides ont été jusqu'à présent l'objet de multiples recherches que l'on peut schématiquement classer en deux types : celles relatives à la structure de ces corps et celles qui se préoccupent plus spécialement de leurs propriétés.

Les premières utilisant la diffraction des rayons X, des neutrons et des électrons ont précisé pour certains d'entre eux la position des molécules d'eau, soit les unes par rapport aux autres, soit par rapport aux atomes ou aux ions du cristal et ont permis d'aborder sous cet angle structural le problème des liaisons eau-substances solides.

L'étude des propriétés des hydrates a abouti, au cours des dernières décades et grâce surtout au développement des méthodes thermogravimétriques et de l'analyse thermique différentielle à préciser les étapes de leur décomposition thermique et à estimer les échanges énergétiques à chaque stade de la décomposition. Toutefois, les résultats trop souvent contradictoires de ces recherches montrent que la définition des conditions expérimentales n'a pas toujours suffisamment retenu l'attention. C'est ainsi que, d'une part, une trop grande vitesse de chauffage perturbe le déroulement et masque certains stades intermédiaires de la thermolyse en empêchant la réaction d'être régulatrice, d'autre part de trop nombreuses études conduites uniquement sous la pression atmosphérique ou sous vide, ne tiennent pas compte de l'importance de la tension de vapeur d'eau au niveau des grains de l'échantillon.

C'est pourquoi, afin de réaliser un travail aussi précis et fructueux que possible, nous nous sommes proposés d'envisager la déshydratation et la réhydratation COMME UNE REACTION ENTRE LA PHASE VAPEUR ET UNE PHASE SOLIDE, ce qui exige de soumettre l'échantillon, pour chacune des méthodes utilisées, à une pression contrôlée de vapeur d'eau. D'autre part, pour pouvoir délimiter sur un diagramme pression-température les zones de stabilité et de métastabilité de chaque phase, il convient de déterminer par des contrôles préalables en statique la vitesse optimale de la montée ou de la descente de température auxquelles le système est soumis. Enfin, il

nous a paru indispensable, si l'on veut atteindre le mécanisme de la réaction, de pouvoir observer simultanément sur un échantillon unique les transformations cristallines et les effets thermiques qui ont lieu au cours de la réaction ; ce dernier point établissant en quelque sorte une liaison entre les deux types d'études précitées.

Pour mettre en application de telles conditions expérimentales, il nous a été nécessaire de concevoir et de réaliser un appareillage inédit qui est décrit dans le chapitre I de ce mémoire ainsi que les autres techniques expérimentales utilisées.

Les chapitres II, III, IV et V rendent compte des résultats obtenus dans l'étude de la dégradation thermique et de la réhydratation de l'acide oxalique et des oxalates de calcium, de strontium et de baryum hydratés.

Pour chacune des substances étudiées, ces résultats concernent les rubriques suivantes :

- IDENTIFICATION CHIMIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE DES PHASES rencontrées, type de liaison de l'eau dans le cristal.

- NATURE DES TRANSFORMATIONS, caractérisées d'une part, par la variance du système s'il s'agit d'un équilibre ou par l'irréversibilité de la réaction, d'autre part, par le type de la modification cristalline qui s'est opérée : transformation polymorphique ou topotactique par exemple.

- DIAGRAMME PRESSION-TEMPERATURE précisant les domaines de stabilité ou de métastabilité des divers hydrates et grandeurs thermodynamiques attachées aux réactions réversibles.

- MECANISME de départ de l'eau de structure.

Enfin, la conclusion de ce mémoire comporte la comparaison des résultats obtenus pour les divers hydrates de même teneur en eau et fait ressortir les résultats originaux acquis par la mise en oeuvre des techniques que nous avons élaborées.

CHAPITRE I

GENERALITES ET TECHNOLOGIE

I PRINCIPES D'UTILISATION DES METHODES EXPERIMENTALES

La bibliographie effectuée à propos de notre travail nous a amenés à constater que l'étude d'un hydrate conduit fréquemment à des résultats discordants suivant les auteurs, ce qui suscite des controverses relatives notamment à l'existence des phases intermédiaires, à leur composition et à la réversibilité des réactions observées. Ces divergences semblent dues au fait que les conditions opératoires ne tiennent pas toujours compte des facteurs de la réaction ; par conséquent, il semble indispensable de reconsidérer les principes d'utilisation des méthodes les plus couramment utilisées, à savoir la thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle et la diffraction des rayons X et d'en déduire les conditions fondamentales auxquelles doit être soumis l'échantillon. Parmi les facteurs d'ordre thermodynamique et cinétique, les principaux sont : la température, la pression et ceux liés au conditionnement de l'échantillon. Il importe donc de déterminer nettement l'influence de ces facteurs et de tenter d'éliminer ceux qui ne peuvent être précisés. De cette étude, se dégageront les conditions expérimentales préconisées.

1) - *FACTEUR PRESSION*

Parmi les multiples travaux effectués sur les hydrates, un grand nombre est effectué soit sous vide, soit sous la pression atmosphérique, alors que de telles études appartiennent strictement au domaine des réactions entre phases solides et vapeur d'eau.

En effet, le travail sous vide dynamique ne permet de saisir qu'un aspect particulier de la déshydratation, à l'exclusion de toute étude d'équilibre ; de plus, les phénomènes explosifs qui se produisent au niveau du cristal peuvent modifier le déroulement du phénomène ou perturber l'apparition de phases intermédiaires notamment dans le cas où des transformations polymorphiques ont lieu. Une étude effectuée sous la pression atmosphérique n'est pas plus satisfaisante ; dans ce cas, en effet, subsiste une grosse incertitude en ce qui concerne la pression partielle de vapeur d'eau au niveau du grain de l'échantillon pulvérulent ; or, la connaissance de ce paramètre est absolument fondamentale, puisque toute étude approfondie sur les hydrates doit nécessairement comporter la détermination du diagramme pression-température qui précise les domaines de stabilité et de métastabilité des diverses phases et fournit les éléments de base d'une étude thermodynamique des systèmes.

Ces considérations nous amènent à poser comme première condition expérimentale l'OBLIGATION D'ETUDIER L'HYDRATE EN CONTACT AVEC LA SEULE VAPEUR D'EAU A UNE PRESSION DETERMINEE. L'appareillage de thermogravimétrie (1) (2) et d'analyse thermique différentielle (3) (4) ayant déjà été l'objet au Laboratoire d'adaptations techniques satisfaisant cette condition, nous avons porté nos efforts sur la réalisation d'une cellule chauffante et étanche permettant l'analyse par diffraction des rayons X sous pression de vapeur d'eau contrôlée.

Il est évidemment fondamental que la pression de vapeur d'eau établie dans les enceintes étanches conçues pour l'application de ces trois méthodes puisse être d'une part, parfaitement régulée si l'on opère à pression constante, d'autre part, mesurée avec précision. Nous verrons dans la description de l'appareillage les techniques de régulation et de mesure employées et la précision obtenue.

2) - FACTEUR TEMPERATURE

Avec la pression, la température est le plus important facteur thermodynamique et cinétique de la réaction. Il est donc essentiel de pouvoir déterminer à chaque instant la température exacte de l'échantillon en cours de réaction.

Le principal souci de l'expérimentateur sera donc DE PLACER L'ECHANTILLON EN EQUILIBRE THERMIQUE DANS UN ESPACE ISOTHERME D'ETENDUE SUFFISANTE afin d'être assuré que l'échantillon lui-même n'est pas soumis à un gradient de température. La mise en application de cette condition amène le chercheur à avoir les deux préoccupations suivantes :

1) - Adapter à la méthode expérimentale utilisée un dispositif chauffant tel qu'il crée une zone d'isothermicité autour de l'échantillon. Nous décrirons par la suite les dispositifs que nous proposons.

2) - Soumettre dans tous les cas l'échantillon à une montée ou à une descente de température la plus lente possible afin que l'équilibre thermique souhaité puisse s'établir à chaque instant.

Lorsque le dispositif expérimental le permet, on assurera un contact étroit entre l'échantillon et le couple de mesure ; ceci a été réalisé en analyse thermique différentielle et en analyse diffractométrique X. Dans les autres cas, et notamment en thermogravimétrie, l'existence d'une zone isotherme palliera les inconvénients d'une mise en place du thermocouple en dehors de l'échantillon à condition qu'il reste à proximité de celui-ci.

3) - COUPLAGE DE DEUX METHODES EXPERIMENTALES

Tout travail sur les hydrates comporte d'une part l'étude de sa réaction chimique avec la phase vapeur, d'autre part, celle des modifications

structurales qui en découlent. Dans bien des cas, le départ ou la fixation de l'eau dans le cristal et la transformation cristalline ne sont pas simultanées mais se produisent à des températures présentant un écart de l'ordre de quelques degrés.

Or, l'étude du mécanisme de la déshydratation nécessite, de toute évidence, le classement chronologique de ces phénomènes.

On constate malheureusement que ce classement s'avère très difficile à établir lorsque les informations relatives à ces phénomènes sont données par des dispositifs expérimentaux séparés (thermogravimétrie ou analyse thermique différentielle d'une part, appareil à rayons X d'autre Part). En effet, l'utilisation d'échantillons distincts, leurs conditionnements non identiques, l'emploi de deux thermocouples dont les réponses sont tributaires de l'étalonnage et du vieillissement, peuvent entraîner des incertitudes de plusieurs degrés centigrades.

Afin de pouvoir établir l'ordre d'apparition des phénomènes considérés, il nous a paru indispensable d'arriver à recueillir **SIMULTANEMENT A L'AIDE D'UN MEME ECHANTILLON** les renseignements relatifs aux modifications structurales et au départ ou à la fixation de l'eau dans le cristal. Pour cela, nous avons couplé deux méthodes expérimentales : l'analyse par diffraction des rayons X et l'analyse thermique différentielle en appliquant cette dernière à l'échantillon placé dans la cellule diffractométrique. Cette adaptation permet d'enregistrer simultanément la température, les pics ATD et le diffractogramme obtenu en balayant un domaine angulaire convenable. La synchronisation des enregistrements permet alors d'établir sans équivoque l'ordre des phénomènes observés.

4) - FACTEURS LIES AU CONDITIONNEMENT DE L'ECHANTILLON

A la texture granulaire et au conditionnement de l'échantillon (porosité, granulométrie, tassement de la poudre, épaisseur de la couche réactionnelle) sont liés des facteurs physiques d'ordre cinétique. Il est en général difficile de séparer ces différents facteurs et de définir le rôle de chacun d'eux dans l'évolution de la réaction, par conséquent, nous chercherons à minimiser leur importance, tout d'abord en utilisant une poudre de granulométrie aussi homogène que possible et provenant de la même préparation initiale, ensuite, en opérant de telle sorte que tous les grains de cette poudre microcristalline participent simultanément à la réaction, c'est-à-dire que **NOUS NOUS APPROCHERONS LE PLUS POSSIBLE DES CONDITIONS DEFINISSANT LE REGIME CHIMIQUE**. Les conditions d'établissement de ce régime sont la réalisation :

a) - d'une couche sensiblement monogranulaire de poudre de faible granulométrie, garnissant en ce qui concerne la thermogravimétrie, le fond d'une nacelle plate. On a opéré avec des échantillons de 10 à 15 mg

étalés en un lit d'épaisseur aussi faible que possible

b) - d'une montée ou d'une descente linéaire de température très lente (quelques degrés centigrades par heure) de façon que la réaction proprement dite soit régulatrice et non la diffusion gazeuse intergranulaire.

NOUS VENONS DE DEGAGER LES CONDITIONS EXPERIMENTALES AUXQUELLES DOIVENT ETRE SOUMISES LA THERMOGRAVIMETRIE, L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET L'ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DANS LE CAS D'UNE ETUDE EFFECTUEE SUR LES HYDRATES.

ELLES SE RESUMENT AINSI :

- ETABLISSEMENT ET REGULATION D'UNE PRESSION DE VAPEUR D'EAU AU-DESSUS DE L'ECHANTILLON.

- REALISATION D'UNE ENCEINTE ISOTHERME.

- ETABLISSEMENT DU REGIME CHIMIQUE.

- COUPLAGE D'AU MOINS DEUX METHODES EXPERIMENTALES DISTINCTES.

II THERMOGRAVIMETRIE

La thermogravimétrie est basée sur l'étude de la variation de masse d'un échantillon en fonction d'une montée ou d'une descente de température.

Nous avons utilisé une balance enregistreuse du type Mac Bain. Le choix de ce dispositif fut motivé par les conditions expérimentales fixées précédemment. Sa conception permet de réaliser, en thermostatant les différentes parties, des pressions de vapeur d'eau allant jusqu'à 200 mm de mercure. En outre, sa réalisation entièrement en pyrex, écarte tout risque de corrosion et sa grande sensibilité permet l'emploi de masses très faibles d'échantillon nécessaires à l'établissement du régime chimique.

La description détaillée du montage utilisé est donnée par F. LAVANANT (1). Nous nous contenterons ici d'en rappeler les parties essentielles et de donner un schéma de principe représenté par la figure 1.

BALANCE PROPREMENT DITE

Un ressort à hélice de quartz A est suspendu dans une jaquette à double paroi B où circule l'eau venant d'un thermostat. Cette double paroi, qui évite la condensation, assure, au 1/10 de degré près, la thermorégulation du ressort à l'extrémité duquel est suspendue une nacelle plate destinée à recevoir l'échantillon. La nacelle et son fil de suspension sont

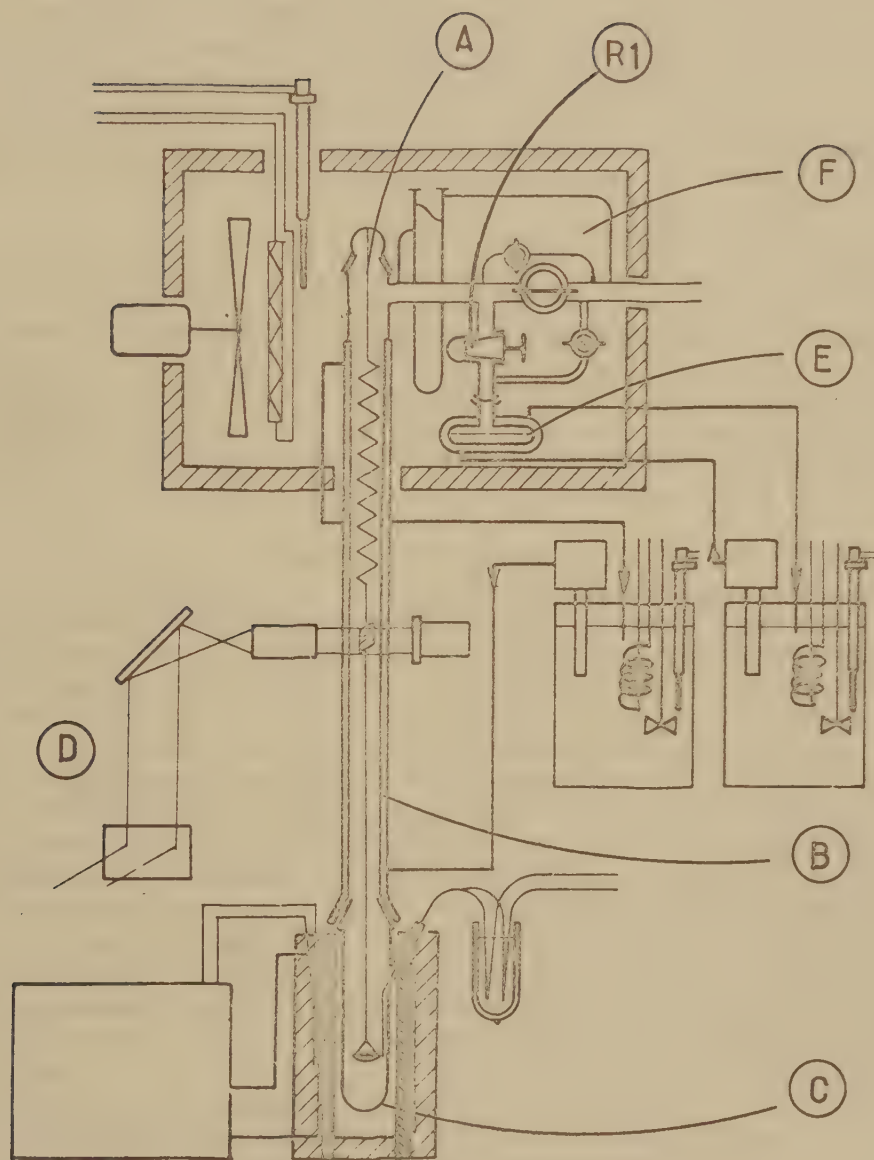


Figure 1 : Schéma de thermobalance adaptée à l'étude des hydrates.

fixés suivant l'axe d'un tube laboratoire C raccordé à la jaquette par un rodage protégé. Un thermocouple de mesure platine-platine rhodié à soudure froide maintenue dans la glace fondante, est placé dans le tube C au voisinage de la nacelle. Ce tube laboratoire plonge dans un four tubulaire manchonné par une gaine d'aluminium de manière à éliminer le gradient de température au niveau de l'échantillon. Ce four est alimenté, à travers un auto-transformateur, par un programmeur DAM RT 64 qui régule "en puissance" à partir des données du thermocouple de contrôle. Ce dispositif nous a permis de réaliser des montées et descentes linéaires de température de quelques degrés par heure. La température de l'échantillon est connue avec une incertitude de 2 à 3/10 de degré C.

ENREGISTREMENT

L'enregistrement est réalisé suivant un système préconisé par P. BARRET (5). Les variations de masse de l'échantillon sont transmises par le système optique D à un enregistreur SEFRAM à deux voies dont l'une travaille "en suiveur" sur le spot optique, l'autre en enregistreur galvanométrique pour la température. Avec un tel système, il est possible de suivre des variations de poids de l'ordre de 1/10 de mg.

ETABLISSEMENT ET REGULATION DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU

La tension de vapeur d'eau désirée est maintenue dans l'enceinte par le système décrit par A. TISELIUS et S. BROHULT (6) et repris par F. LAVANANT (1) sous le nom de "point froid". Cette méthode consiste à maintenir de l'eau distillée contenue dans un ballon E en liaison avec l'ensemble de l'installation, à une température T soigneusement régulée au 1/10 de degré. Cette régulation est effectuée à l'aide d'une circulation d'eau dans la double paroi du ballon E. Afin que ce ballon constitue le point le plus froid de l'installation et fixe de ce fait la pression de vapeur d'eau à l'intérieur de l'appareil, on enferme la partie supérieure du montage (robinetterie d'évacuation et de rentrée des gaz, dispositif régulateur de pression, manomètre différentiel) à l'intérieur d'un thermostat à air pulsé F dont la température est maintenue supérieure à T degrés. La pression qui s'établit à l'intérieur de la thermobalance est alors celle donnée par la courbe de vaporisation de l'eau à T degrés (Handbook of Chemistry and Physics).

Ce dispositif constitue une régulation automatique de la pression ; en effet, toute augmentation de pression provoquée par une déshydratation entraîne une condensation dans le ballon E ; toute diminution de pression, provoquée par une réhydratation entraîne une évaporation. Le volume de l'ensemble est suffisant pour jouer le rôle de tampon en compensant l'inertie d'évaporation et de condensation du système. La pression de vapeur d'eau qui s'établit dans l'enceinte réactionnelle peut être considérée comme constante au 1/10 mm de mercure près.

PROTOCOLE OPERATOIRE

On vide successivement d'air le ballon E et l'enceinte de la balance à l'aide d'un groupe de pompage classique. La pression de vapeur d'eau désirée P_{H_2O} est obtenue en réglant la température du thermostat du ballon E sur la valeur T_x qui correspond à cette pression. On met ensuite le dispositif E régulateur de pression en communication avec l'enceinte de la balance en ouvrant le robinet R_1 . Toutefois, avant d'effectuer l'établissement de cette pression sur l'échantillon, il convient de porter ce dernier à une température supérieure à T_x pour prévenir toute condensation.

La pression de vapeur une fois établie, on procède au chauffage de l'échantillon par montée linéaire de température et à l'enregistrement de la courbe isobare. Les diverses utilisations de cette balance et notamment le tracé des diagrammes pression-température furent détaillés par F. LAVANANT (1).

III ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X A TEMPERATURE ET SOUS PRESSION CONTROLEES.

Les principes d'utilisation des méthodes expérimentales précisés au paragraphe I font ressortir la nécessité d'effectuer les études structurales relatives aux hydrates sous pression de vapeur d'eau et à température contrôlées.

De nombreux chercheurs se sont, depuis plusieurs décennies, intéressés au problème des chambres chauffantes et ont réalisé pour travailler à haute température des dispositifs photographiques dont la plupart dérivent des chambres Debye-Scherrer ou Seeman Bohling classiques. Nous n'avons retenu aucune de ces réalisations car la photographie, de par son caractère discontinu, ne permet pas de suivre sans interruption les transformations structurales d'un hydrate en cours de réaction. La diffractométrie X, au contraire, si l'on emploie la technique du balayage que nous décrirons ultérieurement, permet d'enregistrer sans interruption les modifications subies par le réseau cristallin en fonction de la température ou de la pression de vapeur d'eau. De plus, la diffractométrie présente sur la méthode photographique, l'avantage de supprimer le film particulièrement sensible aux élévations de température.

Malgré les importantes difficultés que soulève la réalisation d'une cellule chauffante, de nombreux modèles ont été proposés. La mise au point que nous avons effectuée sur ce sujet fait ressortir les diverses conceptions techniques adoptées par les auteurs.

1) - MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

Deux types de cellule peuvent être envisagés, suivant que l'auteur en projette l'adaptation à un goniomètre à axe horizontal ou à axe vertical. Le maintien de la poudre dans le porte-échantillon ne pose aucun problème dans les cellules du premier type puisque le produit à analyser repose par son propre poids dans la nacelle, mais par contre le montage en porte-à-faux d'une cellule à axe horizontal limite ses dimensions, ce qui complique les problèmes de chauffage et d'isothermicité au niveau de l'échantillon. Au cours de cette mise au point, nous n'établirons pas un classement reposant sur ces deux types de cellule mais nous distinguerons seulement à l'aide de "H" les références relatives aux cellules à axe horizontal. Il nous a semblé en effet plus judicieux d'adopter comme plan les principaux points qui ont suscité dans les deux cas, les préoccupations des chercheurs et qui sont relatifs au mode de chauffage, à l'étanchéité de la cellule, à la conception du porte-échantillon et à la mesure de la température.

A) - CHAUFFAGE DE L'ECHANTILLON

Le choix du mode de chauffage de l'échantillon est fonction de la température maximum qu'il convient d'atteindre pour effectuer l'étude envisagée, et de la nature de l'environnement gazeux également imposée par les recherches projetées. Dans tous les cas et bien que cette condition essentielle ait souvent été négligée, le dispositif chauffant doit permettre l'établissement d'une zone isotherme autour de l'échantillon. Nous nous contenterons dans ce qui suit d'énumérer les différentes techniques utilisées, en nous réservant d'en faire la critique au paragraphe suivant.

a) - Chauffage par contact direct

EMPLOI D'UNE PLATINE CHAUFFANTE. L'échantillon est accolé par une face à un support qui contient, au sein d'un isolant (mica ou céramique), un élément chauffant métallique en nichrome, platine, tungstène ou tantale. Des réflecteurs en argent, nickel, molybdène, percés de fenêtres permettant le passage des rayons X, complètent le système. Ce procédé de chauffage rudimentaire a été fréquemment utilisé dans le cas de cellule à axe horizontal (7 H), (9 H), (14 H), (15 H), (16 H), (17 H) mais également dans le second type de cellule travaillant soit à la pression atmosphérique (8), soit sous vide (10), (11), (12), (13 H).

CHAUFFAGE PAR RESISTOR. Ce procédé est très voisin du précédent. L'échantillon est déposé dans une cavité formant nacelle aménagée dans un barreau ou une feuille métallique auxquels on applique un courant haute intensité - basse tension. Il équipe de nombreuses cellules à axe horizontal (18 H) (19 H) (20 H) (21 H) (22 H) (23 H) (24 H) (25 H) (26 H) et permet d'atteindre, par un choix judicieux du résistor (27) des températures supérieures à 1700°C (28 H) et même 2000°C (29). Dans quelques cas particuliers, l'échantillon sert lui-même de résistor comme cela fut fait à propos d'études sur le graphite (30).

CHAUFFAGE PAR INDUCTION. Des courants induits sont créés, soit directement dans l'échantillon, s'il est métallique, soit dans son support qui lui transmet l'énergie calorifique par contact (31).

b) - Chauffage indirect

L'échantillon, placé dans un four répondant à l'un des types suivants, reçoit l'énergie calorifique soit par rayonnement, soit par convection.

FOUR TUBULAIRE. Dans quelques rares dispositifs, l'élément chauffant est constitué par un enroulement métallique supporté par une tige de céramique et placé au-dessus (32), au-dessous (33) ou en face de l'échantillon (34). Plus généralement, le produit est placé au centre d'un tube réfractaire portant un bobinage sur sa face externe ; des évidements au niveau de la substance à analyser permettent le passage des rayons incidents et diffractés (35) (36) (37 H) (38) (39) (40). Dans certains cas, le four est constitué par deux éléments cylindriques identiques, mis bout à bout et dont la séparation facilite l'accès à l'échantillon (41).

Le bobinage, situé à l'extérieur du four, rayonnant une partie importante de l'énergie calorifique vers l'enveloppe extérieure de la cellule, on a remédié à cet inconvénient en utilisant deux fours cylindriques coaxiaux (42) (43) (44) (45) ou en supprimant le support réfractaire ; dans ce cas, l'élément chauffant toujours cylindrique est constitué par une mince feuille métallique alimentée en courant basse-tension (46) (47) (48) (49) et dans laquelle sont découpées les fenêtres de passage du rayonnement.

FOUR SPHERIQUE. L'élément chauffant est constitué par deux calottes hémisphériques de céramique supportant un bobinage de métal noble. (50) (51).

FOUR A IMAGE. Une source ponctuelle (résistor de graphite) produit l'énergie calorifique. Elle est placée au foyer d'un miroir parabolique et focalisée sur l'échantillon fixe. Le contrôle de la température se fait en diaphragmant le faisceau. Ce procédé qui exclut les expériences sous vide permet de dépasser 3000°C (52) (53).

FOUR A COURANT GAZEUX. Le chauffage de l'échantillon est assuré par un courant de gaz inerte préalablement chauffé dans une pré-chambre (54) (55) (56).

c) - Chauffage mixte

Ce troisième type de chauffage associe la platine chauffante au chauffage indirect. Il est utilisé dans les deux dispositifs suivants :

Dans le premier, l'échantillon reçoit de la chaleur du support, par transmission, alors que des résistances placées à l'intérieur des réflecteurs complètent le chauffage (57) (58) (59).

Dans le second, l'échantillon est placé entre deux grilles de platine qui constituent l'élément chauffant. Une série de réflecteurs cylindriques minces en nickel, et sans fenêtre accroît le chauffage et filtre la radiation K_{α} du cuivre. Ce procédé a l'inconvénient d'atténuer fortement le rayonnement ^{α} et ne permet pas l'emploi du monochromateur (60).

B) - ETANCHEITE DE LA CELLULE POUR TRAVAIL SOUS VIDE.

La réalisation d'une cellule permettant le travail sous vide pose divers problèmes technologiques concernant en particulier l'étanchéité de la carcasse externe et des passages du rayonnement X incident et diffracté, la nature du support de l'élément chauffant, et enfin la liaison de l'enceinte au groupe de pompage. Nous examinerons successivement les solutions apportées à ces divers problèmes.

ENVELOPPE EXTERNE DE LA CELLULE. Afin de réduire le nombre des joints, la carcasse de la cellule est souvent usinée dans un bloc de laiton, d'aluminium ou d'acier.

PASSAGE DU RAYONNEMENT INCIDENT ET DIFFRACTE. La pénétration du rayonnement X jusqu'à l'échantillon et sa sortie de l'enceinte chauffante sont permises par le percement soit de deux fenêtres permettant l'exploration d'un domaine angulaire compris entre 10 et 100° (10) soit d'une seule fenêtre percée sur la demi-circonférence (13 H) (57 H) (60) (63). Ces fenêtres sont fermées par des plaques en matériau transparent aux rayons X, plates ou cintrées, soudées ou appliquées sur un joint torique. Le métal le plus utilisé est le béryllium en raison de son excellente transparence aux rayons X jointes à ses propriétés mécaniques voisines de l'acier. (10) (11) (14 H) (18 H) (20 H) (23 H) (31) (43) (44) (48) (57 H) (59) ; plus rarement, on s'est adressé à l'aluminium, mais ce métal 17 fois moins transparent que le béryllium doit être utilisé en feuilles dont l'épaisseur n'excède pas 5/100 mm, ce qui nécessite une armature (19 H) (22 H) (37 H) (60) (61). Enfin, quelques cellules sont équipées de fenêtres en cellophane (29) (46) (57) ou en vycor (13 H). La matière plastique résiste parfaitement à la corrosion mais présente l'inconvénient d'être très sensible à une élévation de température.

ELEMENT CHAUFFANT. La nécessité de travailler sous vide oblige à n'utiliser que des réfractaires compacts ou vitrifiés, dont la porosité est nulle, tel que le quartz ou l'alumine, ce qui supprime le dégazage ; pour la même raison, dans une cellule destinée à travailler sous vide poussé (62), l'élément chauffant est placé dans un tube scellé rempli d'argon. Enfin, dans le cas du chauffage indirect, il convient d'attacher la plus grande importance à la forme de l'enceinte puisque dans ce cas, l'éner-

gie est transmise uniquement par rayonnement. Nous discuterons dans le paragraphe suivant la forme de l'enceinte à adopter.

LIAISON AU GROUPE DE POMPAGE. Selon que l'échantillon est monté sur l'axe du goniomètre ou qu'il est solidaire de l'enceinte du four, la cellule est fixe ou mobile.

Les cellules mobiles sont en général reliées au groupe de pompage soit par une ligne souple en caoutchouc, soit mieux, par une ligne munie d'un joint à vide tournant. Dans les cellules à axe horizontal, on utilise souvent l'axe creux de la broche comme sortie de vide, bien que ce système impose un faible diamètre à la ligne de vide. (19 H) (25 H) (26 H) (59) (61) Les cellules fixes ne posent aucun problème de liaison, la difficulté est reportée au niveau du passage du porte-échantillon et des réglages (63).

C) - CONCEPTION ET REGLAGE DU PORTE-ECHANTILLON.

Un procédé simple consiste à monter le porte-échantillon à demeure, soit sur l'axe du goniomètre (19 H), soit dans une position fixe à l'intérieur de la cellule (41). La dilatation du support peut être compensée (65) ou éliminée en le réalisant soit en céramique (47) (52) (57) (64) soit en invar (55). Lorsque le résistor basse tension constitue le porte-échantillon lui-même, il devient nécessaire de prévoir au niveau des liaisons avec les connexions un montage particulier qui permette la dilatation sans entraîner les déformations qui excentrent l'échantillon. (19 H) (25 H) (31 H) (59).

Au montage fixe du porte-échantillon et malgré les précautions prises pour éviter la dilatation ou la corriger, de nombreux auteurs ont jugé préférable de disposer de la possibilité d'un centrage pour chaque analyse diffractométrique. Ce réglage préliminaire peut être effectué soit par déplacement de la cellule par rapport à son axe (43) (45) (9 H), soit par conjugaison de deux mouvements du porte-échantillon (11) (45) (14 H) (37 H) (20 H) (17 H) (40) (66) ; parfois même le centrage est obtenu à l'aide de trois mouvements : rotation, translation et inclinaison (51). Enfin, dans certaines réalisations très élaborées, il est possible d'effectuer les différents réglages lorsque l'échantillon est sous vide et à haute température. Il est donc possible de contrôler et de rectifier en cours d'expérience la position de l'échantillon, ce qui permet de corriger le décentrage dû à la dilatation et au foisonnement de la substance à analyser. (13 H) (21 H) (23 H) (44) (60) (61) (67) (68).

D) - MESURE DE LA TEMPERATURE.

De nombreuses méthodes de mesure de la température ont été tour à tour utilisées et critiquées. Nous les classerons en méthodes de mesure indirecte et directe.

LA MESURE INDIRECTE DE LA TEMPERATURE consiste à étalonner le four en fonction de la puissance consommée.

Les procédés d'étalonnage utilisés sont les suivants :

a) - L'échantillon est remplacé par la soudure chaude d'un thermocouple. Ce mode d'étalonnage, couramment utilisé (70) (71) a fait l'objet de critiques portant sur la différence de conductivité et d'émissivité qui peuvent exister entre l'échantillon et son support d'une part, le thermocouple et son cable de raccordement d'autre part.

b) - A l'échantillon, est incorporée une substance étalon dont la dilatation du réseau en fonction de la température est connue (54) (74). On reproche à cette méthode d'ajouter aux erreurs dues à l'étalonnage, celles provenant de la mesure du paramètre cristallin. D'autre part, il a été montré que des échantillons pulvérulents peuvent former des "points chauds" qui dépendent du tassement de l'échantillon et introduisent également d'assez importantes causes d'erreurs (22 H) (79).

c) - L'échantillon est remplacé par une substance à point de fusion connu (15 H) (75). L'observation de la fusion est faite soit par visée microscopique en lumière polarisée (75), soit en repérant la disparition des raies du diffractogramme. (76) (77).

LA MESURE DIRECTE DE LA TEMPERATURE DE L'ECHANTILLON peut être soit intermittente, soit continue.

Les mesures intermittentes réservées aux températures supérieures à 1000°C sont effectuées par pyrométrie optique (29) (47). On vise généralement une cavité pratiquée dans l'échantillon et qui constitue un corps noir (25 H) (59) (65).

Les mesures continues sont effectuées à l'aide d'un thermocouple, ce qui permet l'enregistrement de la température et sa programmation. Le thermocouple est soit placé dans le voisinage immédiat de l'échantillon (60) soit logé dans une cavité de la platine chauffante ou soudé au porte-échantillon métallique (34) ; parfois même il constitue l'élément chauffant (80). Il est bien évident que la mesure de la température sera effectuée dans de meilleures conditions si le thermocouple est noyé dans le produit à analyser, elle ne dépendrait plus alors que de la liaison entre la soudure et l'échantillon et de la conductivité thermique de ce dernier.

L'étude critique des diverses cellules diffractométriques chauffantes que nous venons de décrire nous amène à poser comme essentielles les caractéristiques suivantes, en accord avec les principes d'utilisation énoncés précédemment :

- isothermicité de l'enceinte chauffante.

- étanchéité de la cellule permettant le travail sous vide ou sous pression de vapeur d'eau contrôlée.
- possibilité de régler avec précision la position de l'échantillon.
- introduction du thermocouple dans la masse même de l'échantillon.

Aucune des réalisations précédentes ne groupant ces caractéristique, nous avons été amenés à concevoir et à construire un modèle inédit que nous avons adapté au goniomètre de Berthold à axe vertical qui équipe l'appareil de radiocristallographie C.G.R. que nous possédons.

2) - CHOIX D'UN DISPOSITIF CHAUFFANT.

L'étude des hydrates n'exigeant pas de très hautes températures, nous n'avons pas envisagé de dispositifs particuliers tels qu'un four à induction ou à image. Aussi ferons-nous seulement la critique des procédés plus classiques tels que la platine chauffante ou certains modes de chauffage indirect.

Lorsque l'élément chauffant, dans une cellule diffractométrique, est une platine accolée à l'échantillon, seul le support de l'échantillon transmet sa chaleur à la poudre par la face qui lui est accolée, l'atmosphère environnante restant froide. Il est inévitable qu'un gradient de température existe alors dans l'épaisseur de l'échantillon et pour peu que la substance à analyser soit mauvaise conductrice de la chaleur, ce gradient est susceptible d'atteindre une valeur élevée. Les observations faites par diffraction des rayons X portent alors sur une couche de produit dont les plans successifs présentent des écarts importants de température. Le diffractogramme obtenu dans ces conditions est le résultat d'une intégration des propriétés structurales du solide dans un large domaine de température, de telle sorte qu'il serait illusoire de rapporter les caractéristiques structurales ainsi obtenues à une température rigoureusement définie.

Abandonnant cette conception de la platine chauffante, nous avons le choix entre la construction d'un four cylindrique ou celle d'une cavité sphérique dont l'échantillon occuperait le centre. Cette seconde solution fut adoptée car elle permet l'établissement d'une zone réellement isotherme autour de l'échantillon et produit un minimum d'échauffement de la paroi externe de la cellule.

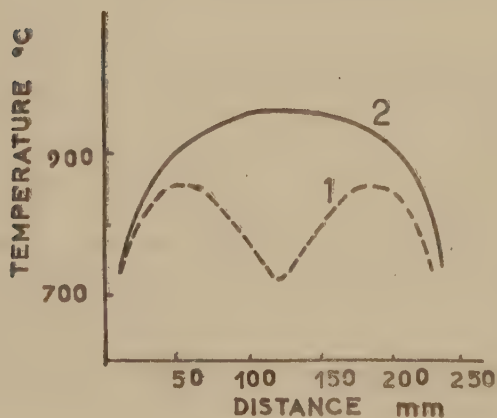
Réalisation d'une zone isotherme autour de l'échantillon

Un four sphérique, que nous considérerons tout d'abord parfaitement clos, permet l'établissement de l'équilibre thermique en réalisant

des conditions de rayonnement proches de celles qui règnent dans l'enceinte du corps noir et seule cette forme de four est susceptible d'annuler le gradient de température à l'interface de l'échantillon solide et du gaz, surtout aux basses pressions où les courants de convection ne jouent plus qu'un rôle négligeable.

En fait, le passage du rayonnement X incident et réfléchi oblige à pratiquer au niveau même de l'échantillon deux évidements dans la paroi réfractaire du four. Or, la présence de ces ouvertures sur l'extérieur permet encore l'établissement d'une zone isotherme centrale dans le cas d'un four sphérique alors qu'elle introduit, dans le cas d'un four cylindrique, un fort gradient de température au sein même de l'échantillon.

Dans un four sphérique en effet, tous les points de la paroi chauffante se trouvant à égale distance de l'échantillon, chaque élément de surface rayonne sur lui la même quantité de chaleur. Cette propriété permet donc de découper dans la paroi, les fenêtres de passage du faisceau de rayons X, sans perturber considérablement la forme des isothermes. En effet, la partie soustraite, qui représente moins de 10 % de la surface totale, ne joue pas un rôle privilégié comme c'est le cas dans un four cylindrique vertical où les fenêtres ouvertes sur la paroi latérale, face à l'échantillon, suppriment la partie la plus active de l'élément chauffant et créent de ce fait, un gradient de température important dans cette zone.



G.R. ANTELL (82) utilisant un semblable dispositif en vue d'obtenir une croissance cristalline à partir d'une phase vapeur a étudié la courbe de température le long de l'axe du cylindre et abouti au graphe que nous reproduisons figure 2. La perturbation de la température au niveau de l'échantillon est illustrée pleinement par la comparaison des courbes 2 et 1, relatives respectivement à un four cylindrique sans ouverture et avec ouverture latérale de 1,5 cm de diamètre.

Figure 2 : Répartition des températures dans un four tubulaire selon G.R. ANTELL.

Echauffement réduit de la paroi externe de la cellule.

L'enveloppe doit être maintenue par un courant d'eau, à une

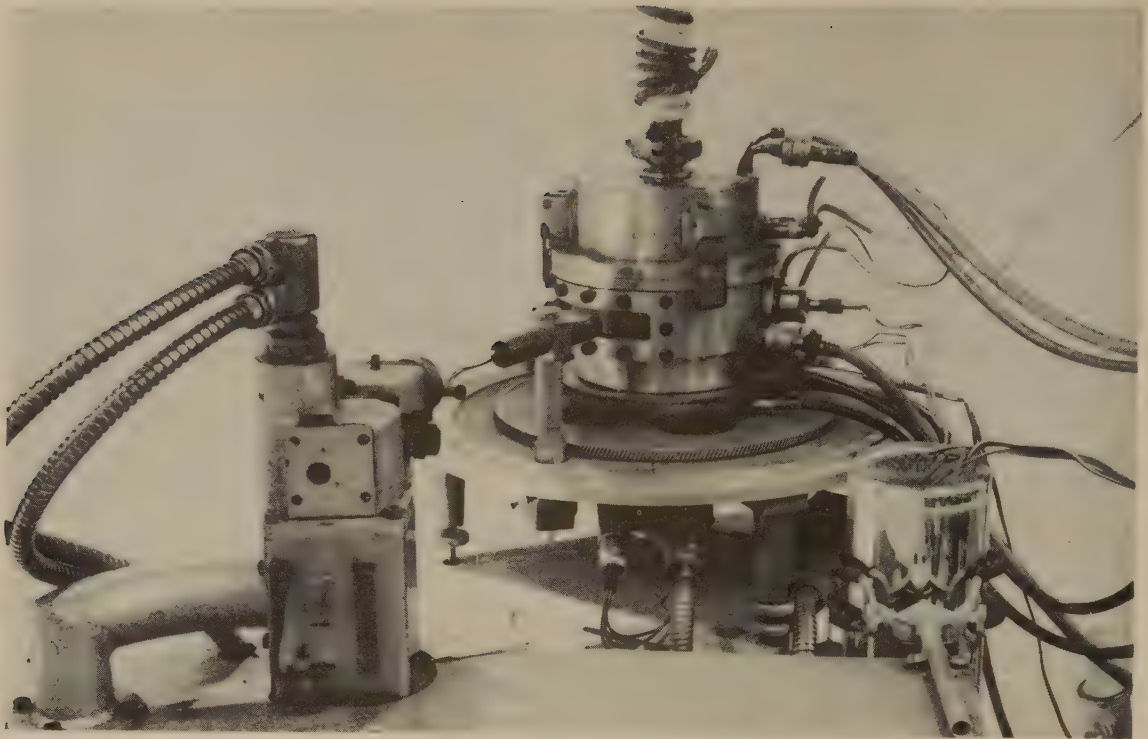


Fig. 3 Cellule chauffante Aspect extérieur

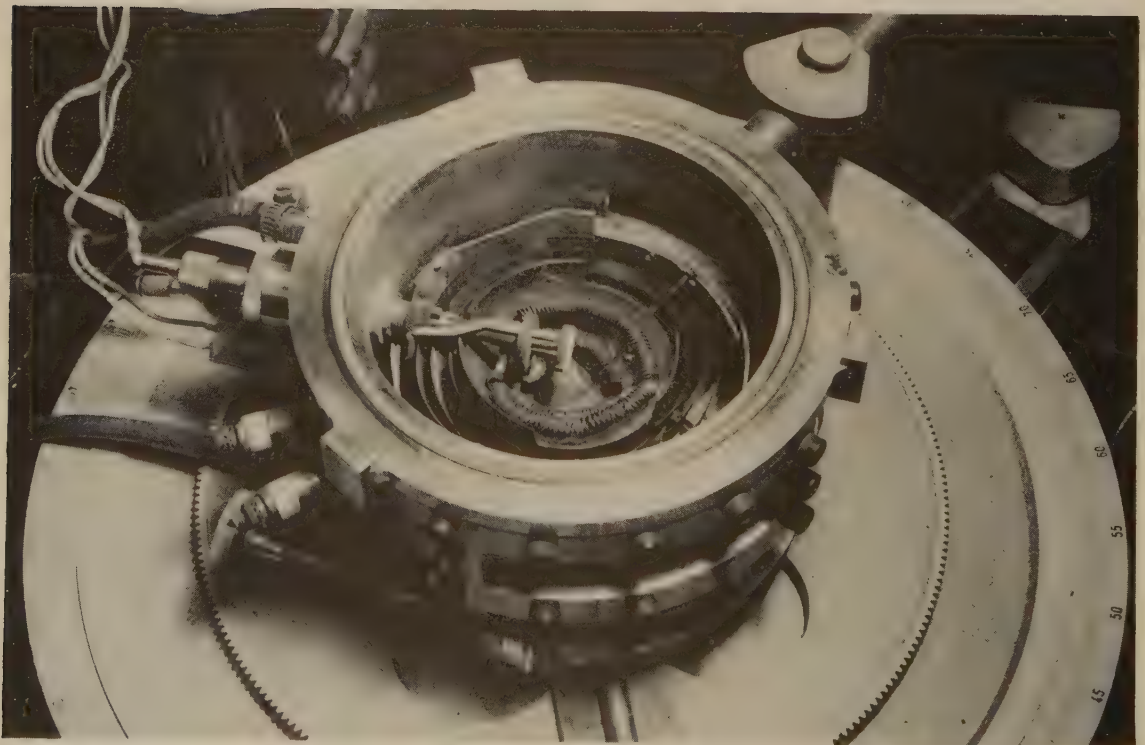


Fig. 4 Cellule chauffante Aspect intérieur

température suffisamment faible pour conserver en bon état les joints d'étanchéité et prévenir l'oxydation des diverses pièces mécaniques et des fenêtres de béryllium qu'elle supporte. Il y a donc intérêt à choisir une forme de four qui produit, pour une température désirée de l'échantillon central, le plus faible rayonnement vers l'extérieur : le refroidissement de l'enveloppe se trouve ainsi facilité. Or, la sphère est le solide pour lequel LE RAPPORT SURFACE-VOLUME EST LE PLUS FAIBLE. Cette propriété est donc particulièrement intéressante dans le cas d'une enceinte rayonnante où le volume intérieur doit être suffisant pour assurer une température homogène autour de l'échantillon, alors que la surface qui rayonne vers l'extérieur doit au contraire être la plus faible possible.

IV REALISATION D'UN PROTOTYPE DE CELLULE CHAUFFANTE ET ETANCHE.

En fait, deux prototypes de cellule chauffante, adaptable sur le goniomètre à axe vertical d'une installation diffractométrique C.G.R. ont successivement été réalisés. Nous ne décrirons ici que le dernier modèle qui repose sur les mêmes principes que le précédent mais est doté de divers perfectionnements, améliorant ses performances. Nous donnerons tout d'abord une description générale de cette cellule avant de présenter de façon plus détaillée les divers organes dont elle se compose.

A) - DESCRIPTION GENERALE ET USINAGE

La cellule chauffante dont on peut voir l'aspect extérieur et intérieur figure 3 et figure 4 et le schéma figure 5 repose sur le goniomètre par l'intermédiaire d'une platine à circulation d'eau. Elle est entraînée par l'axe du goniomètre et tourne d'un angle θ pour une rotation du compteur d'un angle 2θ . Pour permettre un accès facile à l'échantillon, la cellule a été conçue en deux parties A et B (figure 5) le plan de joint étant situé au-dessus de l'axe du rayonnement. La base A comporte les fenêtres de béryllium (R 1)*, le porte-échantillon (R 2) ainsi que le système permettant son réglage.

Cette partie inférieure est usinée à partir d'un tube d'acier inoxydable de 180 mm de diamètre et 20 mm d'épaisseur afin de réaliser les diamètres voulus du plan de joint et la ceinture porte-fenêtres. L'épaisseur est ramenée à 5 mm pour les autres parties. Le fond, qui porte le nez de centrage (R 3) sur le goniomètre est rapporté par soudure sous argon. Cette technique évite les enlèvements importants de matière à l'usinage et permet la mise en place du serpentin de refroidissement (R 4)

(R 1)*: repère 1 sur la figure précédemment citée.

soudé à l'intérieur. Dans cette base, sont ensuite pratiquées deux fenêtres rectangulaires cylindriques d'angle d'ouverture 60° et situées de manière que le rayonnement direct puisse traverser le four, ce qui permet le réglage préliminaire de l'échantillon, l'autre position extrême de la cellule sur le goniomètre permet d'obtenir un angle de diffraction maximum $2\theta = 120^\circ$. Ces fenêtres sont fermées par des plaques de béryllium (R 1) dont l'épaisseur a été portée à 0,3 mm afin de supprimer la porosité au vide moléculaire. Les deux faces des fenêtres sont recouvertes d'une couche de vernis glyptal qui les protège contre la corrosion. Une contreplaque (R 5) applique fortement ces fenêtres sur un joint torique de 3 mm de diamètre logé dans une rainure de la base. Ce montage assure l'étanchéité de l'ensemble et permet aisément le remplacement des fenêtres de béryllium. De plus, la base porte, assemblées à l'arrière, les connexions électriques, les sorties de fluides et les passages des thermocouples.

Le couvercle (B) est usiné dans le même tube que la base ; un double fond (R 6) permettant une circulation d'eau est rapporté par soudure. Les deux parties du four sont rassemblées par 3 fixations à étrier (R 8) placées à 120° et permettant de serrer un joint de néoprène (R 7) de 5 mm de diamètre logé dans la gorge circulaire de la base et assurant l'étanchéité de l'ensemble.

B) - REALISATION ET ALIMENTATION DU FOUR.

a) - Types d'éléments chauffants

Deux types d'éléments chauffants furent successivement réalisés :

ELEMENT A RESISTOR NOYE. L'élément chauffant est constitué par deux coquilles hémisphériques en ciment réfractaire alumineux (figure 6). Elles sont fixées, l'une à la partie inférieure de l'enveloppe, l'autre à l'intérieur du couvercle, par trois oreilles de fixation ; deux encoches permettent le passage du rayonnement.

Ces pièces massives d'une épaisseur minimum de 8 mm, sont obtenues par moulage. Le résistor bobiné en fil de kanthal de 8/10 mm est noyé dans le ciment de manière à tapisser la cavité. Chaque bobinage a une résistance de 5 ohms. Ce type de résistor permet de travailler jusqu'à 1000°C . Il est particulièrement adapté aux expériences réalisées dans l'air car les coquilles massives rayonnent peu vers l'enveloppe extérieure de la cellule.

ELEMENT A RESISTOR APPARENT. La réalisation que nous avons faite en ciment alumineux présente inévitablement une certaine microporosité. Cette microporosité n'est pas un inconvénient tant que les travaux que l'on se propose d'effectuer n'exigent pas un vide poussé mais

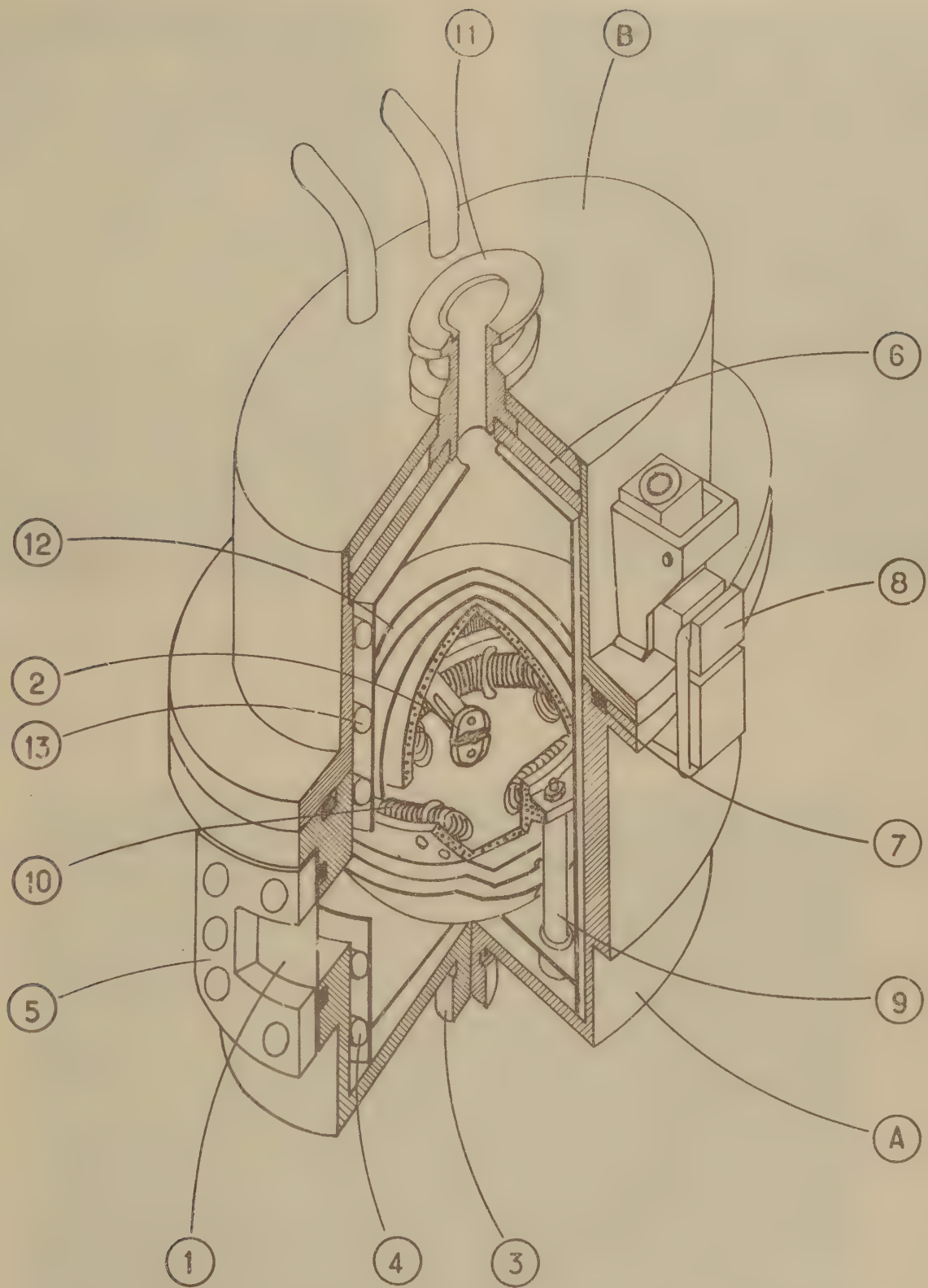


Figure 5 - Cellule Chauffante - Coupe schematique -

dans le cas contraire, la durée du dégazage se trouve notablement allongée sans que l'on puisse acquérir la certitude d'avoir éliminé totalement les gaz absorbés ; c'est la raison pour laquelle nous avons cherché à améliorer ce dispositif en supprimant le support poreux.

L'élément chauffant à résistor apparent équipe la cellule représentée figure 5. Il se compose, comme le précédent, de deux coquilles hémisphériques (figure 7 a et b) de 60 mm de diamètre intérieur et 4 mm d'épaisseur, qui furent réalisées par usinage partiel de formes en alumine frittée. Ce matériau a été choisi à cause de sa porosité pratiquement nulle, sa bonne tenue à haute température et ses propriétés isolantes.

On voit sur la figure 5 (R 10) et figure [7 a] le résistor qui, dans chaque demi-coquille, se présente sous la forme d'un boudin bobiné à partir de 3 mètres de fil de platine à 20 % de rhodium et de 1 mm de diamètre. Il est attaché à la calotte réfractaire par 5 étriers métalliques directement sous les fenêtres de passage du rayonnement X.

Il ne semble pas utile de répartir le résistor sur toute la surface de la sphère, comme cela avait été fait dans la première version de four. L'expérience montre en effet que si ce résistor est réduit à un simple boudin, monté sous les fenêtres du four, le chauffage de l'échantillon demeure parfaitement homogène.

On peut, en effet, montrer, par un calcul approché que le rapport du flux direct F_d reçu par l'échantillon, au flux émis total F_e est faible. Les pertes thermiques n'étant pas considérables, il s'en suit que l'échantillon est surtout chauffé par le rayonnement indirect qui est réfléchi uniformément par la paroi interne de la sphère d'alumine.

LE CALCUL DU FLUX EMIS S'EFFECTUE EN ADMETTANT QUE l'énergie rayonnée suit la loi de Lambert, nous pouvons écrire que le flux émis par l'élément de surface dS du résistor est :

$$dF_e = M L dS \quad , L \text{ étant la luminance.}$$

soit

$$F_e = M L S$$

LE FLUX DIRECT RECU PAR L'ECHANTILLON que nous assimilerons à une sphère de rayon R s'écrit :

$$d^2 F_r = L d\epsilon d\Omega$$



Fig. 6 Elément chauffant
Support en ciment alumineux.

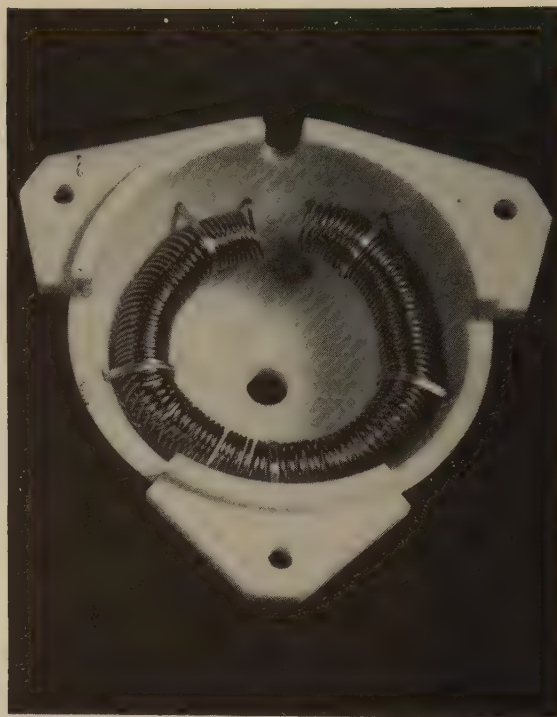


Fig. 7 a Elément chauffant
Support en alumine frittée.

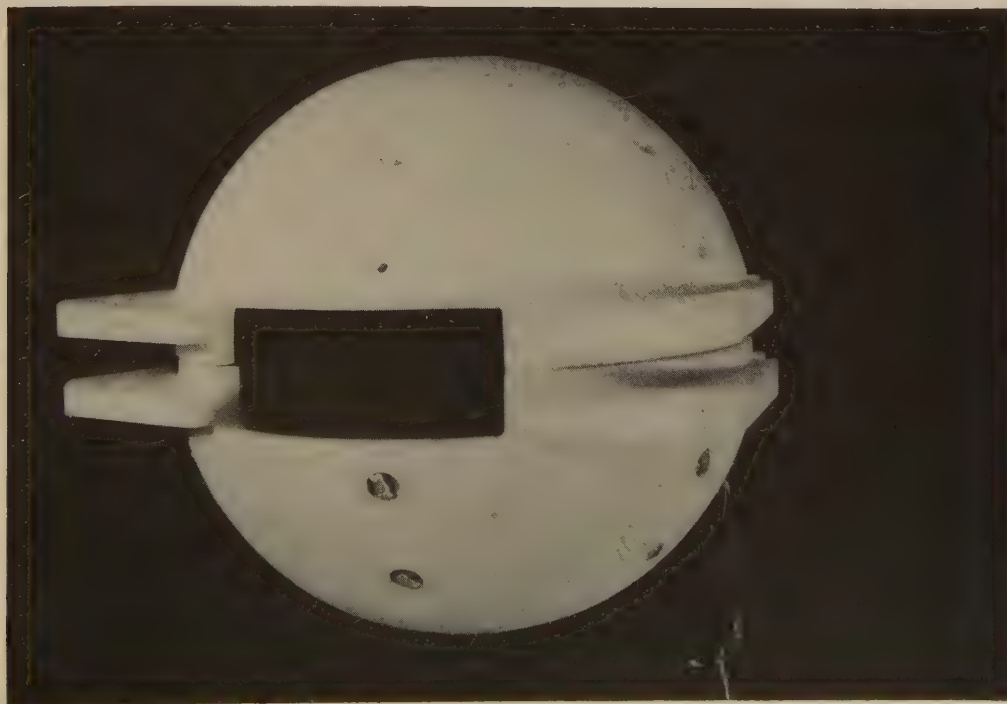


Fig. 7 b Les deux éléments chauffants constituent une
cavité sphérique

de étant l'élément de surface de l'émetteur, $d\Omega$ l'élément d'angle solide sous lequel on voit le récepteur depuis l'élément de surface de.

En assimilant le tore formé par le résistor à une bande de hauteur $2r$, r étant le rayon du tore, on a :

$$\int de = 4 \pi l r, l \text{ étant le rayon de la sphère réfléchissante.}$$

$$\text{D'autre part, } \Omega = 2 \pi \left(1 - \frac{\sqrt{l^2 - R^2}}{l^2}\right) = \frac{\pi R^2}{l^2} + \frac{\pi R^4}{4 l^4} + \dots$$

$$\int d\Omega \approx \frac{\pi R^2}{l^2}, R \text{ étant le rayon de la sphère échantillon.}$$

$$F_r \approx L \cdot \frac{\pi R^2}{l^2} \times 4 \pi l r \approx L \frac{4 \pi^2 R^2 r}{l}$$

L'échantillon étant, en fait, un cercle plan et non une sphère, on a :

$$\frac{F_r}{F_e} < \frac{4 \pi^2 R^2 r L}{\pi l L S}$$

avec S (surface du tore) $= 4 \pi^2 l r$.

$$\frac{F_r}{F_e} < \frac{R^2}{\pi l^2}$$

En donnant à R et l leurs valeurs respectives 0,6 et 3,5 cm, on a finalement :

$$\frac{F_r}{F_e} < 0,02$$

Ce calcul montre bien que la quasi-totalité de la chaleur reçue par l'échantillon provient de la réémission du rayonnement calorifique par la paroi réfléchissante et non du chauffage direct, ce qui justifie la nouvelle conception de l'élément chauffant.

ALIMENTATION DU FOUR. Les éléments chauffants sont branchés en série par des connexions extérieures. Les traversées étanches céramique-métal sont soudées d'une part à la connexion, d'autre part à l'enceinte où elles dispersent les calories reçues par effet Joule.

Un régulateur programmeur de température DAM RT 64 régule en puissance le courant d'entrée d'un transformateur abaisseur de tension, à partir des indications d'un thermocouple logé au voisinage du résistor. La puissance nécessaire est de l'ordre de 1000 watts à 1000°C sous 60 volts.

C) - ETUDE DE L'ISOTHERMICITE DE L'ENCEINTE CHAUFFANTE



Figure 8 : Surface isotherme à l'intérieur du four.

Afin de s'assurer que l'échantillon est bien en équilibre thermique dans un espace isotherme, nous avons construit à l'aide des renseignements fournis par un thermocouple, les surfaces isothermes à l'intérieur du four. La coupe suivant le plan médian de ces surfaces sphériques ou quasi sphériques est donnée figure 8 pour une température de l'échantillon de 615°C.

Ce schéma montre une perturbation de la forme des isothermes au niveau des évènements mais aussi l'existence d'une sphère isotherme centrale de diamètre nettement supérieur à celui de l'échantillon.

D) - PROTECTION THERMIQUE ET REFROIDISSEMENT

Pour réaliser une protection thermique efficace, nous avons cherché, premièrement, à réduire au maximum les pertes calorifiques dues au rayonnement du four vers l'extérieur, deuxièmement, à maintenir par un système de refroidissement convenable l'enveloppe extérieure de la cellule à une température uniformément basse.

Ces deux objectifs furent atteints grâce aux réalisations techniques suivantes :

a) - *Le four d'alumine est entouré d'un système réfléchissant, constitué en deux parties. Chacune d'elles comprend une succession de 3 écrans hémisphériques en tôle d'acier inoxydable (figure 5 R 12) fixés aux colonnettes support (R 9). Ce dispositif qui renvoie vers l'élément chauffant une grande partie du rayonnement calorifique et réduit les courants de convection, protège thermiquement l'enveloppe de la cellule.*

b) - *Un serpentin en acier inoxydable est soudé à la partie supérieure de l'enceinte (R 13), un autre directement sur la partie inférieure de la carcasse métallique de la cellule (R 4).*

Une circulation d'eau dans ces serpentins assure à l'enveloppe métallique de la cellule une température d'environ 35-40°C. Enfin, une platine chromée, parcourue par un courant d'eau est intercalée entre la cellule chauffante et le goniomètre et maintient ce dernier à la température ambiante.

E) - ETANCHÉITE - VIDE

La construction de la cellule a été étudiée en vue de pouvoir réaliser sur l'échantillon, un vide poussé. Pour cela, les parties fixes en acier inoxydable sont assemblées par soudure sous argon et les parties démontables par joints toriques en néoprène pouvant supporter une température de 150°C. La cellule comprend deux sorties de vide :

- une sortie auxiliaire latérale fermée par un bouchon.
- une sortie de vide principale (figure 5 R 11) située à la partie supérieure dans l'axe du four dont la liaison au groupe de pompage se fait par l'intermédiaire d'un joint à vide tournant et d'une ligne métallique souple.

F) - DISPOSITIF DE CENTRAGE ET PORTE-ECHANTILLON

a) - Description générale

Le dispositif de centrage, représenté figure 9 est assemblé à la cellule chauffante par 4 vis et un joint d'étanchéité. Il est placé sur la paroi latérale de celle-ci afin de pouvoir régler le plan de l'échantillon tangentiellement au faisceau incident. Ce système comprend un nez de centrage en acier inoxydable (R 1) commandé de l'extérieur par un bouton (R 2) ; une membrane souple (R 3) assure l'étanchéité. Le nez de centrage est terminé par une partie conique et une bague filetée (R 5) qui lui permettent de recevoir divers porte-échantillons (R 4) dont la conception varie suivant qu'il s'agit d'une simple analyse diffractométrique ou d'une analyse couplée ATD-Rayons X.

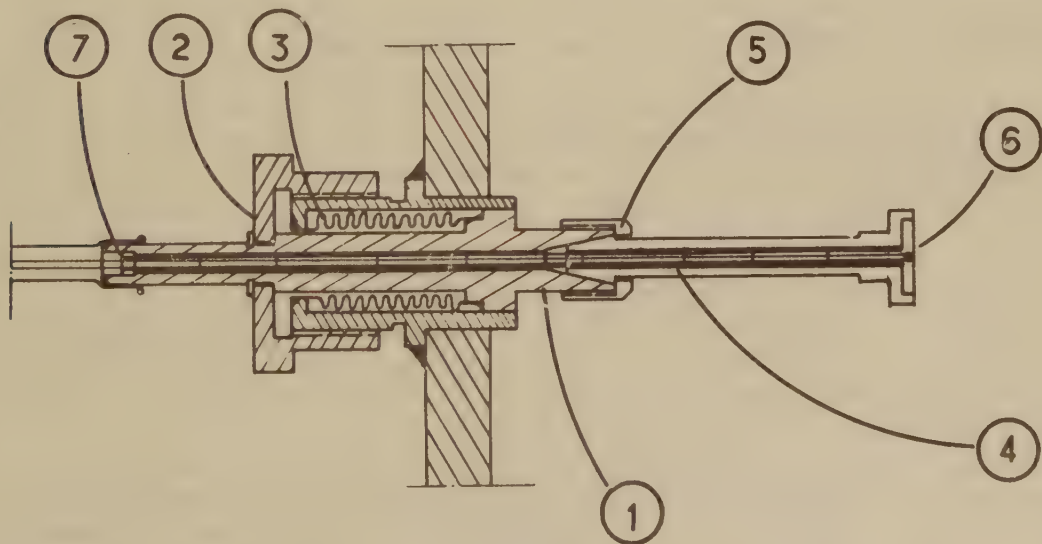


Figure 9 : Dispositif de centrage et porte-échantillon

b) - Porte-échantillon

Nous ne décrivons ici que le porte-échantillon utilisé pour l'analyse diffractométrique seule. Terminé par une cavité cylindrique de 13 mm de diamètre et 1 mm de profondeur, ce porte-échantillon loge la poudre à étudier qui est simplement agglomérée par légère pression à la spatule. Lorsque l'échantillon a tendance à s'effriter, on ajoute dans la cavité une grille obtenue par "déploiement" d'une feuille de platine. La forme particulière des mailles ainsi obtenues maintient le produit en place sans atténuation sensible du diffractogramme.

c) - Mesure de la température

Cette mesure s'effectue à l'aide d'un thermocouple platine-platine rhodié dont la soudure chaude apparente (R 6) débouche au centre même de l'échantillon. Ce thermocouple est solidaire du nez de centrage au niveau du passage étanche (R 7) : il conserve donc au cours des réglages une position fixe au sein de l'échantillon.

d) - Centrage

Le centrage de l'échantillon s'effectue à l'aide de deux mouvements :

- UN MOUVEMENT DE ROTATION DU FOUR sur sa platine grâce à un système vis-écrou qui amène l'échantillon dans un plan parallèle à celui du rayonnement.
- UN MOUVEMENT DE TRANSLATION DU PORTE-ECHANTILLON qui amène la pastille dans le plan du rayonnement.

Les différentes positions sont contrôlées en suivant l'intensité du rayonnement direct sur l'enregistreur.

La réalisation de cette cellule chauffante pour analyse par diffraction des rayons X a fait l'objet d'un brevet C.N.R.S. P. BARRET et N. GERARD n° P U 921 010 et est commercialisée par la Compagnie Générale de Radiologie.

4) - ADAPTATION DE LA CELLULE CHAUFFANTE A L'ETUDE DES HYDRATES

L'établissement, sur l'échantillon, d'une tension de vapeur d'eau put être réalisé en incorporant la cellule chauffante et étanche dans le montage représenté figure 10 et dont les parties principales sont les suivantes :

- une installation de vide primaire et secondaire,
- un point froid" permettant l'établissement et la régulation de la pression désirée.
- divers systèmes de thermostatisation destinés à éviter la condensation.

A) - GROUPE DE POMPAGE ET RACCORDEMENT A LA CELLULE

La cellule chauffante (figure 10 R 1) est reliée par une ligne métallique souple (R 2) à un joint à vide tournant avec garde de vide primaire (R 3) qui permet la rotation du four sans interruption de la ligne de vide. Une vanne métallique principale en voie de 30 mm (R 4) permet d'isoler la cellule des lignes de vide. Le dispositif de production de vapeur d'eau est relié à cette vanne principale par l'intermédiaire d'un raccord métallique (R 5).

Le groupe de pompage comprend une pompe à diffusion d'huile (R 6) coiffée par un piège à air liquide et suivie d'une pompe à palette.

B) - ETABLISSEMENT ET CONTROLE DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU

Le dispositif utilisé est celui du "point froid" déjà décrit au sujet de la thermogravimétrie. Il comprend un ballon à double paroi (R 7), thermostaté par circulation d'eau. Une ligne de vide auxiliaire (R 8) permet le dégazage de l'eau distillée. Le ballon est mis en communication avec le reste de l'installation par l'intermédiaire d'une vanne (R 9). Un manomètre différentiel (R 10) permet de contrôler la pression.

C) - THERMOSTATISATION

Un caisson (R 11) thermostaté par air pulsé et situé à l'aplomb de la cellule, loge la partie supérieure de l'installation qui comprend le joint tournant, la vanne principale de commande de la ligne de vide, le dispositif du "point froid", les vannes auxiliaires et le manomètre différentiel.

La ligne souple entre le joint tournant et la cellule est habillée d'amiante et thermostatée par un cordon chauffant.

Enfin, une circulation d'eau thermostatée dans le circuit de refroidissement de la cellule permet de maintenir toute l'enceinte extérieure à une température homogène et supérieure à celle du "point froid".

V COUPLAGE DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET DE L'ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, le couplage de ces deux méthodes permet, puisqu'on opère avec un seul et même échantillon, d'éliminer les incertitudes de température et par conséquent de classer chronologiquement et sans ambiguïté la fixation ou le départ de l'eau par rapport aux modifications structurales du cristal.

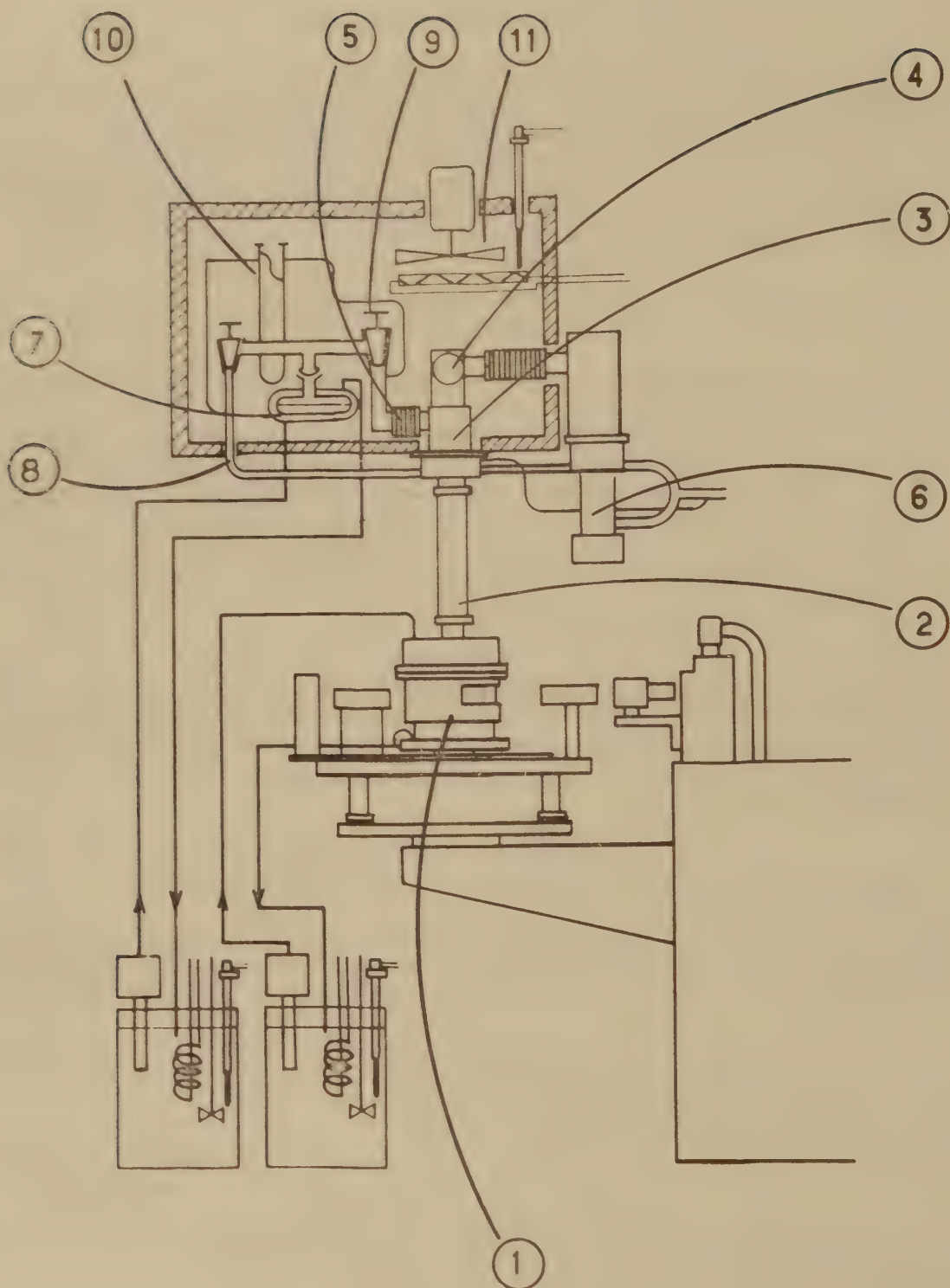


Figure 10 : Schéma de l'installation pour l'étude des hydrates par diffraction aux Rayons X.

A) - PRINCIPE DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Une réaction quelle qu'elle soit et en particulier l'hydratation ou la déshydratation d'un cristal s'accompagne d'un effet thermique correspondant à la variation d'énergie libre du système.

La mise en évidence de cet effet thermique se déduit de la comparaison des courbes de température de l'échantillon étudié A et d'un produit de référence B soumis exactement à la même programmation de température. Le produit de référence doit être inerte au point de vue chimique et avoir une diffusibilité thermique comparable à celle de la substance à étudier. Deux thermocouples, logés respectivement dans les échantillons A et B sont montés en opposition de sorte que l'enregistrement du courant débité traduise, au moment de l'effet thermique, une anomalie positive ou négative qui constitue le pic thermique ou pic ATD.

B) - REALISATION DU COUPLAGE DES DEUX METHODES

Afin d'effectuer des mesures convenables d'analyse thermique différentielle au sein de la cellule chauffante, il est nécessaire de placer l'échantillon à étudier et la substance de référence dans des positions absolument symétriques par rapport au centre de la sphère, afin que ces deux produits soient soumis exactement à la même programmation de température.

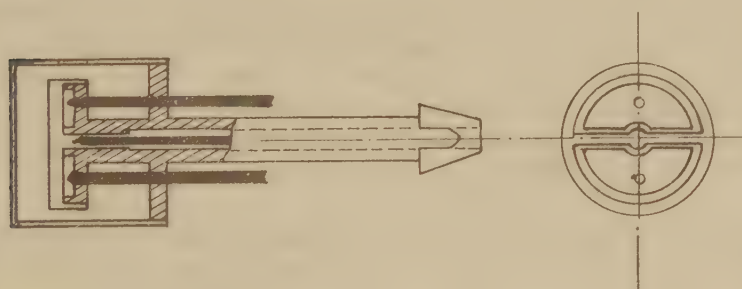


Figure 11 : Porte-échantillon pour couplage ATD - RX.

Pour cela, nous avons réalisé un porte-échantillon spécial représenté figure 11 et figure 5 (R 2). La cavité terminale a été séparée dans le plan horizontal en deux demi-coupeles : l'une étant destinée à recevoir le produit à étudier, l'autre la substance de référence.

L'alumine fut choisie en raison de son inertie vis-à-vis de la vapeur d'eau et de son diffractogramme qui ne comporte que quelques raies distinctes de celles de nos produits.

Ces deux demi-coupelles coiffées d'un chapeau métallique percé de fenêtres, sont reliées à la tige support standard par deux minces colonnettes de manière à éviter tout court circuit thermique. Un thermocouple de mesure platine-platine rhodié logé dans l'axe du porte-échantillon mesure la température du four au centre de la sphère. Au milieu de chaque demi-cuvette débouche un thermocouple chromel-aluminel ; montés en opposi-

tion, ces thermocouples constituent le système de mesure différentiel.

Un enregistreur Sefram à deux voies, dont la vitesse de déroulement est synchronisée par repérage automatique sur celle de l'enregistreur du diffractomètre, inscrit simultanément la courbe de température et la courbe ATD.

C) - PROTOCOLE OPERATOIRE

Avant toute expérience par méthodes couplées, il est nécessaire d'enregistrer les diffractogrammes complets de diverses phases apparaissant au cours de la réaction, dans les conditions de température et de pression définies par une étude thermogravimétrique préalable. La comparaison de ces diffractogrammes nous permet en effet de déterminer le ou les domaines angulaires où existent les variations les plus nettes des espacements réticulaires.

L'expérience par méthode couplée consiste ensuite à enregistrer simultanément la température, la courbe ATD et les raies du diffractogramme dans le domaine angulaire précédemment choisi. Ce troisième enregistrement effectué par la méthode dite de "balayage" consiste à imposer au compteur proportionnel calé par un dispositif de butées un mouvement de va-et-vient dans la zone convenable. L'enregistrement se présente sous forme d'une répétition de groupes de raies rencontrées à l'aller et au retour. La température variant linéairement, le passage d'une phase à une autre se traduit par une modification de l'emplacement et de l'intensité des raies. Les enregistrements synchronisés de la température, de la courbe ATD et du "diffractogramme-balayage" permettent de déterminer à 1°C près la température des transformations structurales et également de situer le pic thermique par rapport à ces transformations.

Des exemples d'enregistrements, fournis par l'association de ces deux techniques seront donnés dans la suite de ce travail.

VI MESURE DES DENSITES - REALISATION D'UN APPAREILLAGE INEDIT

Complément indispensable d'une étude cristallographique, la mesure des densités fut utilisée en employant la méthode classique qui consiste à déterminer le volume de l'échantillon par immersion dans un liquide de densité connue et sa masse par différence de pesées. Toutefois, si l'on obtient aisément de bons résultats avec des produits compacts, on se heurte à certaines difficultés dans le cas de poudres très fines, hydratables dans les conditions ambiantes, où il devient nécessaire d'effectuer sous vide le remplissage du pycnomètre.

L'appareil que nous avons conçu et réalisé (83) est représenté figure 12 et son schéma de principe figure 13. Il présente, sur les réalisations précédentes (84) (85) (86), l'avantage d'un remplissage complet sous vide, ce qui évite certaines manipulations secondaires telles que l'ajustement du capillaire de remplissage et du couvercle rodé, l'essuyage etc ... toutes opérations minutieuses qui peuvent entacher les résultats d'erreurs et rendent la manipulation longue et délicate.

La conception de notre appareil fut guidée par les impératifs suivants :

- la fiole pycnométrique doit être placée dans un ensemble amovible pouvant être VIDE D'AIR.
- ce dispositif en verre doit assurer à la fiole une POSITION RIGOREUSEMENT REPRODUCTIBLE par rapport au capillaire d'alimentation en liquide pycnométrique, ceci afin de réaliser le remplissage à un niveau parfaitement déterminé.
- L'ÉCOULEMENT DU LIQUIDE PYCNOMETRIQUE DOIT POUVOIR ÊTRE CONTRÔLÉ AVEC PRÉCISION. Pour cela, l'appareil comprendra deux compartiments, ce qui permet d'obtenir l'écoulement en provoquant une légère fuite contrôlée dans le compartiment supérieur et le refoulement du liquide jusqu'à affleurement au niveau de la pointe du capillaire en réalisant cette fois une surpression dans le compartiment inférieur.

A) - DESCRIPTION DE L'APPAREIL

Le schéma de la figure 13 montre que l'appareil, réalisé en pyrex, comprend deux compartiments (R 3 et 6) séparés par une soudure (R 5) et qui communiquent par l'intermédiaire d'une aiguille capillaire (R 9) et d'une voie de vide commandée par deux robinets (R 12) et (R 13). La remise à l'air est permise grâce à un robinet à deux voies (R 2).

Le compartiment inférieur (R 6) se termine par un tube de centrage (R 10) assemblé au rodage cylindrique (R 7) et dont la position fixe est assurée par une butée (R 8) ; de ce fait, l'aiguille capillaire (R 9) servant au remplissage occupe toujours rigoureusement la même position par rapport à la fiole pycnométrique (R 11).

Enfin, l'ensemble est complété par un ballon excentré (R 4) qui contient au début de la manipulation le liquide pycnométrique et un thermomètre au 1/10 (R 1).

B) - PROTOCOLE OPERATOIRE

La détermination des densités étant effectuée de façon classique, nous nous contenterons ici de décrire LA TECHNIQUE DE REMPLISSAGE

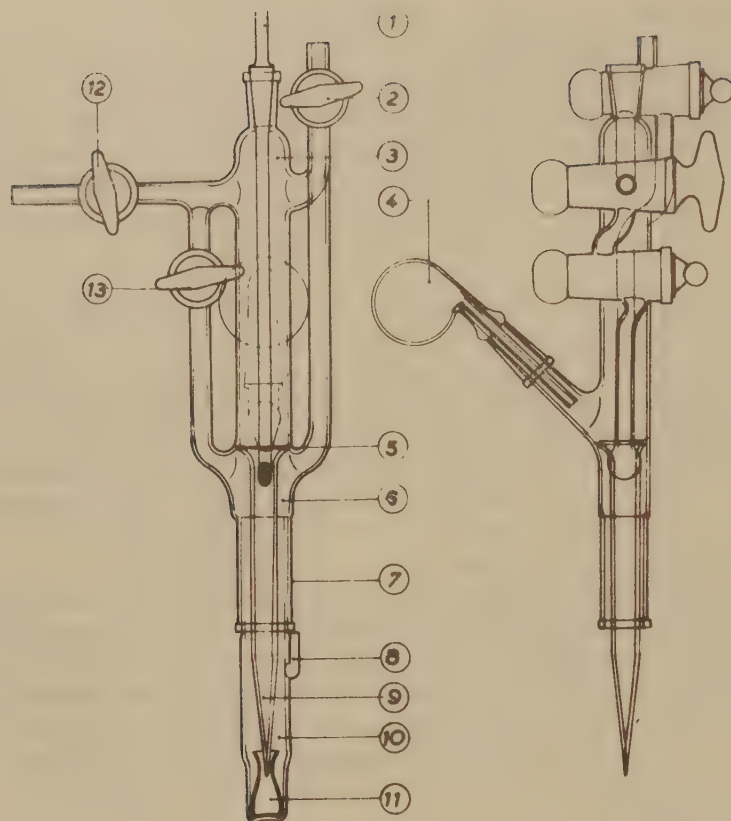


Figure 13 : Schéma de principe de l'appareil de remplissage sous vide.

SOUS VIDE de la fiole avec le liquide densimétrique qui est ici l'orthophtalate de diéthyle choisi à cause de son inertie vis-à-vis des oxalates.

On introduit le pycnomètre, contenant environ 1 g de produit, dans son logement à la base du tube de centrage et l'on remplit le ballon d'orthophtalate de diéthyle. Les robinets R 2 et R 13 étant fermés et R 12 ouvert, le vide est effectué dans le compartiment supérieur du dispositif. Le compartiment inférieur se vide également mais par l'intermédiaire de l'aiguille capillaire, ce qui évite un dégazage brutal de l'échantillon. L'ouverture du robinet R 13 provoque en un second temps une mise sous vide plus poussée de l'échantillon que l'on peut encore parfaire par un étuvage de la partie inférieure du tube de centrage.

On ferme alors les robinets R 12 et R 13 pour isoler l'appareil de la ligne de vide et séparer les deux compartiments, puis on établit en ouvrant R 2, une légère rentrée d'air dans le compartiment supérieur, ce qui provoque l'écoulement goutte à goutte de l'orthophtalate dans la fiole. Lorsque le liquide recouvre la pointe du capillaire sur une hauteur de 1 mm environ, on arrête l'écoulement en égalisant les pressions dans les deux compartiments par ouverture du robinet R 13.

Ce dernier étant à nouveau fermé, la mise progressive sous la pression atmosphérique du compartiment inférieur, obtenue par l'ouverture de R 2, refoule le liquide densimétrique dans le capillaire jusqu'à ce que le niveau affleure à sa pointe. Le remplissage peut ainsi être obtenu de manière parfaitement reproductible. On démonte ensuite le tube de centrage et l'on retire le pycnomètre afin de procéder à sa pesée.

Cet appareil, qui a fait l'objet d'une demande de Brevet est commercialisé par la Société Prolabo.

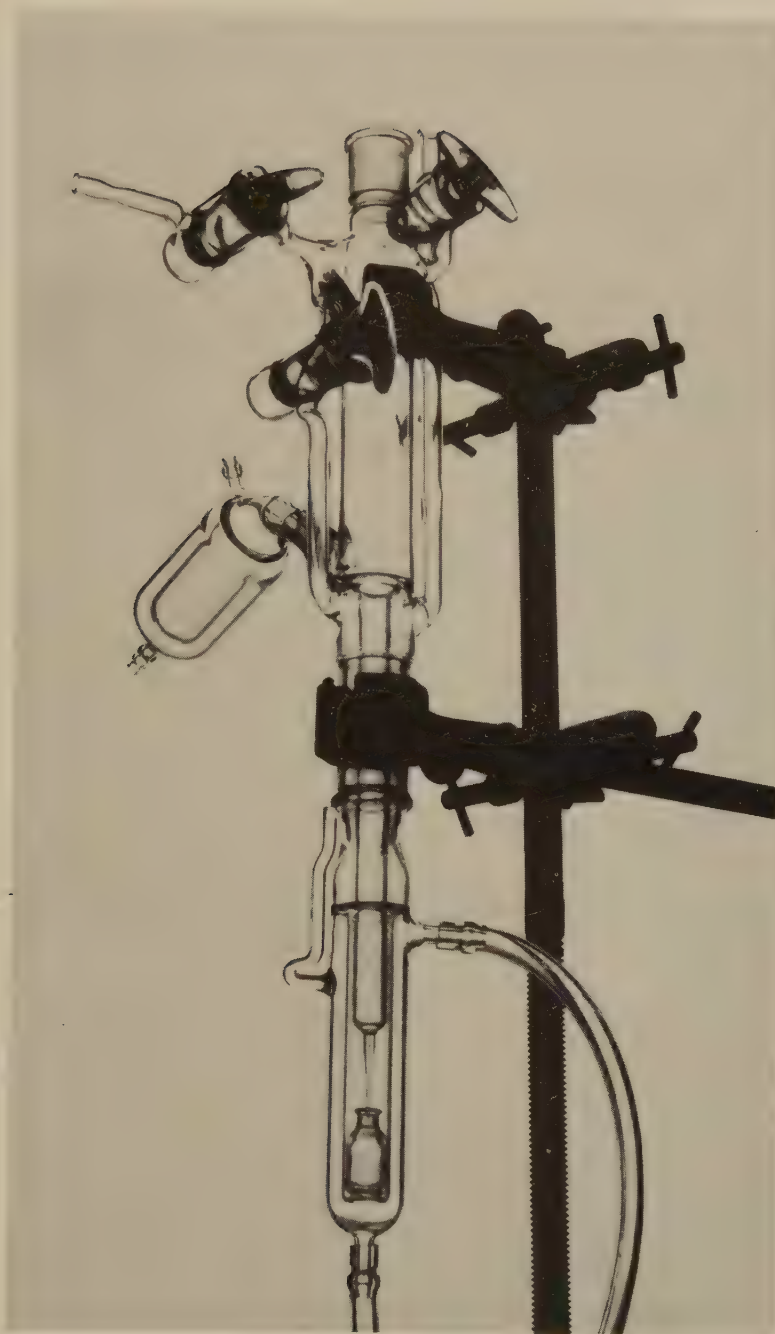


Fig. 12 Pycnomètre
et dispositif de remplissage sous vide.

CHAPITRE II

ACIDE OXALIQUE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'acide oxalique dihydraté cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial $P 2_1$. Sa maille renferme deux molécules d'acide

oxalique et quatre molécules d'eau. La détermination de sa structure à l'aide des rayons X, a fait l'objet de nombreuses publications (87 à 96) dont les résultats, assez concordants sur les points essentiels diffèrent toutefois en ce qui concerne les valeurs exactes des distances interatomiques C - C et C - O dans le radical C_2O_4 , la planéité ou la non planéité du groupement oxalique et la position de la double liaison.

Ces divergences ont donné lieu à des études par spectrographie Raman sur poudres cristallines (97 à 101) ou sur monocristaux (102, 103), par absorption infrarouge (104, 105) et par résonance magnétique (106).

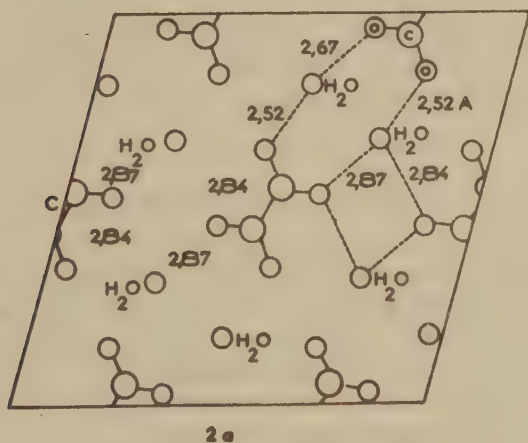


Figure 14

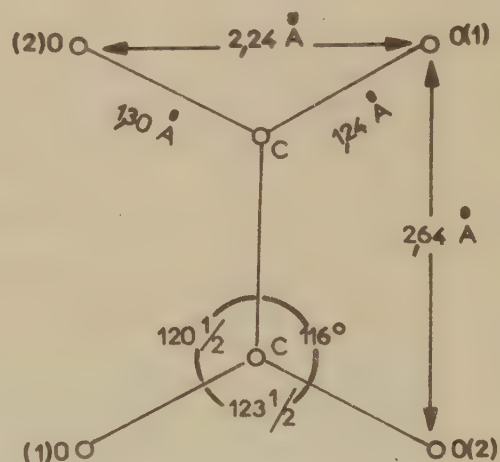


Figure 15

La figure 14 représente la disposition des atomes dans une maille et la figure 15 le groupement oxalique vu par ROBERTSON et WOODWARD (88).

L'étude de la structure de l'acide oxalique dihydraté montre que les différents groupements C_2O_4 sont liés par des molécules d'eau.

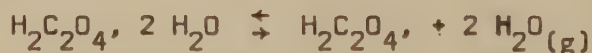
Les quatre atomes d'oxygène de chaque radical ne sont pas équivalents : l'atome noté $O_{(2)}$ se trouve en effet plus près de H_2O que l'atome noté $O_{(1)}$. Par conséquent, $H_2O - O_{(1)}$ (2,52 Å) peut être considéré comme une liaison hydrogène et $H_2O - O_{(2)}$ (2,85 Å) comme une liaison hydroxyle.

Les structures des deux variétés polymorphes α et β de l'acide oxalique anhydre sont également connues (107, 108, 109). Ces deux formes cristallisent respectivement dans les systèmes orthorhombique et monoclinique et admettent comme groupes d'espace $P b c a$ et $P \frac{2_1}{C}$. Dans les deux

cas, les molécules sont réunies entre elles par des liaisons hydrogène ; toutefois, l'arrangement intermoléculaire et la répartition des liaisons hydrogène sont différentes.

Les études de structure par rayons X exigeant des monocristaux, les variétés polymorphes α et β furent obtenues non par déshydratation de $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$ mais par divers procédés tels que la sublimation ou la recristallisation en milieu anhydre (108). Les tensions de vapeur de ces variétés anhydres furent déterminées par NOYES (110), BRADLEY (111) et BELL (112).

Enfin, la déshydratation de $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$ fut étudiée par diverses méthodes : échange isotopique hydrogène - deutérium (113, 114, 115) analyse thermique différentielle (116), modifications structurales suivies aux rayons X (117) et mesure de la pression de vapeur d'eau (111, 112, 118, 119, 120, 121) à l'équilibre :



A part les résultats obtenus par BAXTER (118, 119), ceux relatifs à la courbe d'équilibre pression-température varient peu d'un auteur à l'autre mais ne sont connus que pour des pressions inférieures à 12 mm de mercure. De plus, les domaines de stabilité des phases α et β ne sont pas déterminés. Selon BRADLEY et COTSON (111), la transition ne peut d'ailleurs pas être observée expérimentalement puisque, d'après eux, la température à laquelle elle devrait avoir lieu est supérieure à celle de décomposition de l'acide oxalique anhydre. Ces auteurs signalent également avoir obtenu la forme β par déshydratation de $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$ alors que NEIRAT et CANUT (117) caractérisèrent, par analyse aux rayons X la variété α obtenue directement par thermolyse du dihydrate.

Ces conclusions contradictoires et l'absence de diagramme pression-température nous ont incités à reprendre l'étude de la déshydratation

de l'acide oxalique, travail qui nous a conduit :

1) - à caractériser, à l'aide de diffractogrammes de poudres Debye-Scherrer, les variétés anhydres obtenues par thermolyse de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, et à indexer les raies des diffractogrammes de ces phases et du dihydrate.

2) - à déterminer le diagramme pression-température précisant les zones de stabilité du dihydrate et des variétés polymorphes de l'anhydre.

3) - à proposer un mécanisme de la déshydratation déduit de l'évolution structurale observée pendant l'enregistrement de l'effet thermique du phénomène.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I IDENTIFICATION PAR DIFFRACTOMETRIE X DE LA PHASE HYDRATEE ET DES DEUX VARIETES DE L'ANHYDRE.

A notre connaissance, il n'a été fait aucune étude diffractométrique des variétés anhydres α et β obtenues directement par thermolyse du dihydrate. L'étude de leurs structures signalées précédemment a été effectuée à l'aide de monocristaux, obtenus, soit par recristallisation dans l'acide nitrique fumant ou l'acétone d'acide oxalique déshydraté, soit par sublimation de ce dernier (108).

Nous donnons tout d'abord dans le tableau 1 les valeurs numériques des espacements relatifs d_{hkl} observés pour le dihydrate d'où nous sommes partis. La radiation utilisée $\text{Cu K}_\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$ est isolée par un monochromateur à focalisation de Guinier. Les indexations sont déterminées à l'aide des paramètres absolus de la maille élémentaire donnés par ROBERTSON et WOODWARD (88) :

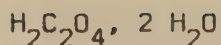
$$a = 6,12 \text{ \AA}, \quad b = 3,604 \text{ \AA}, \quad c = 12,03 \text{ \AA}, \quad \beta = 106^\circ 12'.$$

Notons que l'indexation fournie par la fiche ASTM N° 11944 est obtenue en adoptant les vecteurs de base :

$$\vec{a}' = \vec{a} + \vec{c} \text{ et } \vec{c}' = -\vec{a}, \text{ ce qui conduit aux paramètres absolus :}$$

$$a' = 11,90 \text{ \AA}, \quad b' = 3,604 \text{ \AA}, \quad c' = 6,124 \text{ \AA} \text{ et } \beta = 103^\circ 21'.$$

TABLEAU 1



$Z = 2$

$a = 6,12$

$b = 3,604$

$c = 12,09$

$\beta = 106^\circ 12' \quad (88)$

I	d(obs)	d(calc)	h k l
60	5,93	5,88	100
a p v	5,82	5,78	002
60	4,78	4,82	102
2	3,69	3,64	102
50	3,45	3,44	011
100	3,09	3,08	111
30	2,935	2,935	104
10	2,88	2,89	004
2	2,63	2,63	013
5	2,60	2,59	113
10	2,57	2,56	112
50	2,435	2,43	204
30	2,37	2,365	202
50	2,28	2,276	114 - 210
25	2,25	2,25	113 - 014
10	2,13	2,15	211

L'étude, par diffractométrie X en cellule chauffante de la pyrolyse de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a montré les apparitions successives des deux formes α et β , la variété β n'étant stable qu'aux températures supérieures à 97°C .

Le tableau 2 donne les valeurs des espacements relatifs d_{hkl} de la variété orthorhombique α . Les indexations probables des raies ont été déterminées à l'aide des paramètres donnés par COX, DOUGILL et JEFFREY (109) que nous rappelons ci-après.

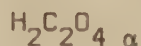
Notons que les diffractogrammes que nous avons obtenus pour cette phase, sans présenter des différences marquées, sont moins parfaitement reproductibles que ceux de la seconde variété anhydre. La première raie trouvée correspond à un espacement qui varie, suivant les diffractogrammes, entre 3,88 et 3,92 Å, l'écart est toutefois moindre pour les raies suivantes. Il est à rapprocher de cette observation le fait que les paramètres cristallins, déterminés par deux auteurs différents, sur des

produits recristallisés, présentent des différences dépassant la valeur des incertitudes expérimentales habituelles.

$a = 6,46 \text{ \AA}$ $b = 7,79 \text{ \AA}$ $c = 6,02 \text{ \AA}$ HOFFMANN et MARK (107)

$a = 6,546 \text{ \AA}$ $b = 7,847 \text{ \AA}$ $c = 6,086 \text{ \AA}$ COX, DOUGILL et JEFFREY (109)

TABLEAU 2



$Z = 4$

$a = 6,546$

$b = 7,847$

$c = 6,086$

(109)

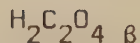
I	d(obs)	d(calc)	h k l
100	3,90	{ 3,92 3,88	{ 020 111
35	3,28	3,27	200
2	3,02	3,04	002
5	2,95	2,94	121
80	2,89	2,88	201
25	2,845	2,84	012
20	2,71	2,705	211
10	2,605	2,60	112
40	2,52	2,515	220
75	2,41	2,405	022
50	2,33	2,325	221
5	2,27	2,26	131 - 122
40	2,23	2,23	202
30	2,15	2,145	212
10	2,02	1,99	311
40	1,965	1,96	040

Le tableau 3 groupe les valeurs numériques des distances interréticulaires tirées du diffractogramme de la variété β ainsi que les indices de Miller correspondants.

Ces distances interréticulaires furent calculées à partir des paramètres de la maille monoclinique déterminés par HOFFMANN et MARK (107).

$a = 5,30 \text{ \AA}$, $b = 6,09 \text{ \AA}$, $c = 5,51 \text{ \AA}$, $\beta = 115^\circ 30'$.

TABLEAU 3



$$Z = 2$$

$$a = 5,30$$

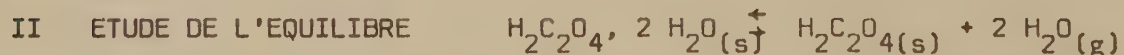
$$b = 6,09$$

$$c = 5,51$$

$$\beta = 115^\circ 30' \quad (107)$$

I	d(obs)	d(calc)	h k l
100	3,84	3,85	011
20	3,65	3,65	11 $\bar{1}$
50	3,045	3,045	020
10	2,73	2,74	10 $\bar{2}$
70	2,59	2,595	021
60	2,44	2,43	21 $\bar{1}$
15	2,41	2,39	200
2	2,30	2,30	01 $\bar{2}$
30	2,28	2,285	20 $\bar{2}$
20	2,24	2,23	210
30	2,14	2,14	21 $\bar{2}$
30	2,08	2,09	121
5	2,04	2,04	12 $\bar{2}$
5	2,00	2,00	221

La figure 16 représente les diffractogrammes correspondant à la phase hydratée et aux deux variétés anhydres de l'acide oxalique dont les plans réticulaires sont indexés dans les tableaux précédents.



Si les deux variétés α et β ont pu être isolées par sublimation ou recristallisation en milieu anhydre, les domaines de stabilité de ces phases n'ont pas jusqu'à présent été déterminées, pas plus d'ailleurs que n'a été mise en évidence la transformation polymorphique. Nous avons même vu à ce propos, que d'après BRADLEY et COTSON (111) il est impossible de l'obtenir expérimentalement.

Nous avons effectué l'étude du phénomène déshydratation-réhydratation par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle couplée avec l'analyse diffractométrique X. Les résultats obtenus sont les suivants :

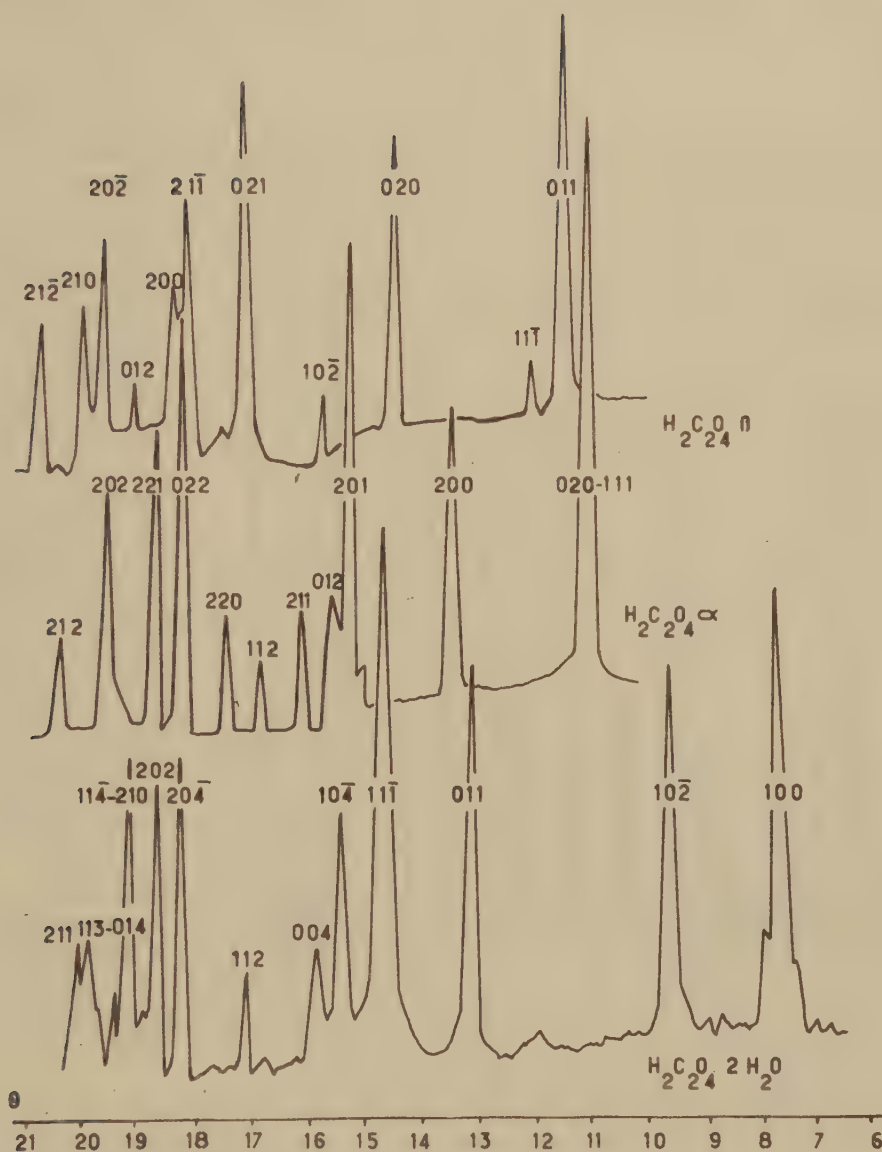


Figure 16 : Diffractogrammes de la phase hydratée et des deux variétés α et β de l'anhydre.

1°) - La transformation DIHYDRATE $\rightleftharpoons$ ANHYDRE $_{\alpha}$ est effectivement observée et correspond à un équilibre.

L'étude diffractométrique qui met en évidence cette transformation fut effectuée en cellule chauffante et sous pression de vapeur d'eau contrôlée.

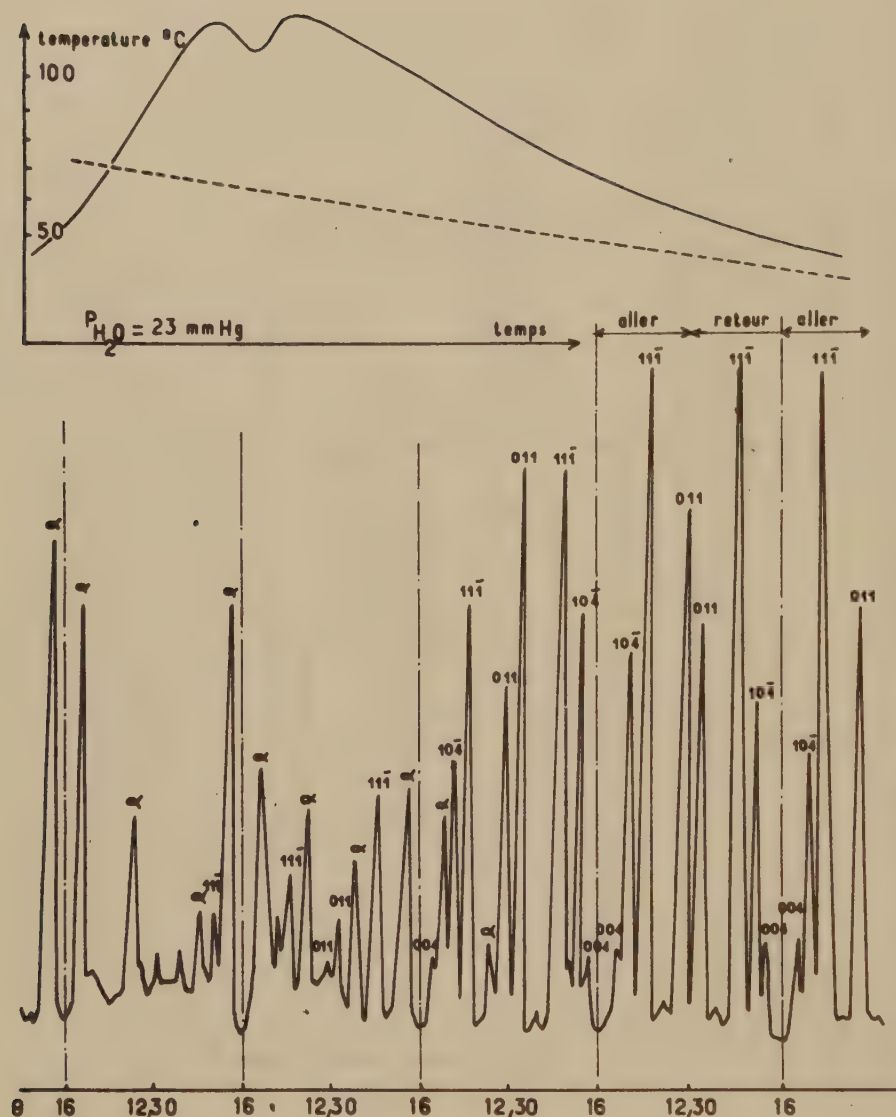


Figure 17 : Enregistrements simultanés ATD - RX.

L'évolution des raies du diffractogramme montre le passage du dihydrate à l'anhydre α . Il s'agit, de plus, d'une réaction réversible, la forme α se transformant en dihydrate si l'on procède, sous P_{H_2O} cons-

tante à une descente linéaire de température. On remarque enfin, que cette variété de l'anhydre, abandonnée dans les conditions de température et de pression appartenant à son domaine de stabilité, qui sera précisé ci-après, demeure indéfiniment sans modification cristalline.

Environ 50 enregistrements de ce type ont été réalisés sous des pressions de vapeur inférieures ou égales à 200 mm de mercure. Nous avons retenu pour chaque pression la température de transformation structurale

Le dihydrate pulvé-
rulent, préparé par
FLUKA AG puriss p. a.
et d'une granulométrie
d'environ 20 μ , est
placé dans le porte-
échantillon de la cel-
lule chauffante et sou-
mis simultanément à
l'analyse thermique
différentielle et à l'a-
nalyse aux rayons X.
L'évolution structurale
est suivie en balayant,
à l'aide du compteur
proportionnel, un angle
de Bragg, pour un domaine
de plusieurs raies d'in-
tensités fortes ou moyen-
nes de l'acide hydraté
où s'intercalent des
raies d'intensités for-
tes ou moyennes de la
phase anhydre α . Ce do-
maine angulaire est ici
compris entre $12^\circ 5'$ et
 $16^\circ 0'$. Au cours de l'ex-
périence, l'échantillon
est soumis, dans la cel-
lule chauffante et étanche
à une pression constante
de vapeur d'eau et à une
montée linéaire de tem-
pérature d'environ 10°C/h .

du dihydrate en anhydre α et groupé dans le tableau 4 quelques-unes de ces valeurs.

TABLEAU 4

Valeurs expérimentales relatives à l'équilibre



déterminées par diffraction des rayons X.

Pression $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (mm Hg)	Température ($^{\circ}\text{C}$)
5	28
10	42
18	47,9
23	57,4
34,8	66,7
50,5	74,1
67,5	80
84	82,7
100	85,8
116	88,2
140	91,6
161	94
180	96

2°) - La transition $\text{ANHYDRE}_{\alpha} \rightarrow \text{ANHYDRE}_{\beta}$ est observée expérimentalement.

Contrairement aux prévisions de BRADLEY et COTSON (111), la transformation de la variété α en variété β de l'anhydre peut être observée expérimentalement.

En effet, si l'on poursuit la montée linéaire de température, après avoir obtenu la variété α de l'anhydre, on observe à $97 \pm 3^{\circ}\text{C}$ la transformation de cette variété cristalline en anhydre β . Comme précédemment, pour le passage dihydrate $\rightarrow$ anhydre α , la transformation polymorphique est mise en évidence en balayant par le compteur, un domaine angulaire permettant d'intercaler des pics α et β d'intensité suffisante et situé dans ce cas entre 17 et $19^{\circ}2\theta$

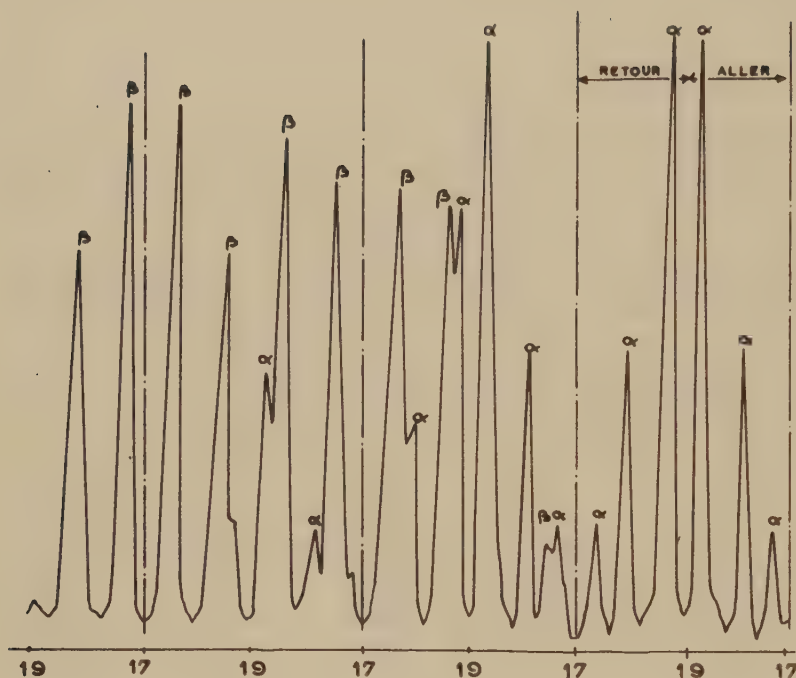


Figure 18 : Diffractogramme-balayage montrant la transformation polymorphique anhydre $\alpha \rightarrow \beta$.

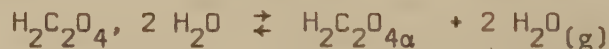
La figure 18 représente un des diffractogrammes-balayages obtenus. Il est à noter que cette transformation polymorphique s'effectue sans que soit enregistré d'effet thermique à la température de 97°C, (aux incertitudes expérimentales près) quelle que soit la pression de vapeur d'eau sous laquelle on a opéré, c'est-à-dire du vide à 200 mm Hg.

Si à partir de la variété β , on effectue sous pression de vapeur d'eau constante une descente de température, la réhydratation de la phase anhydre β est observée sans passage par la variété α .

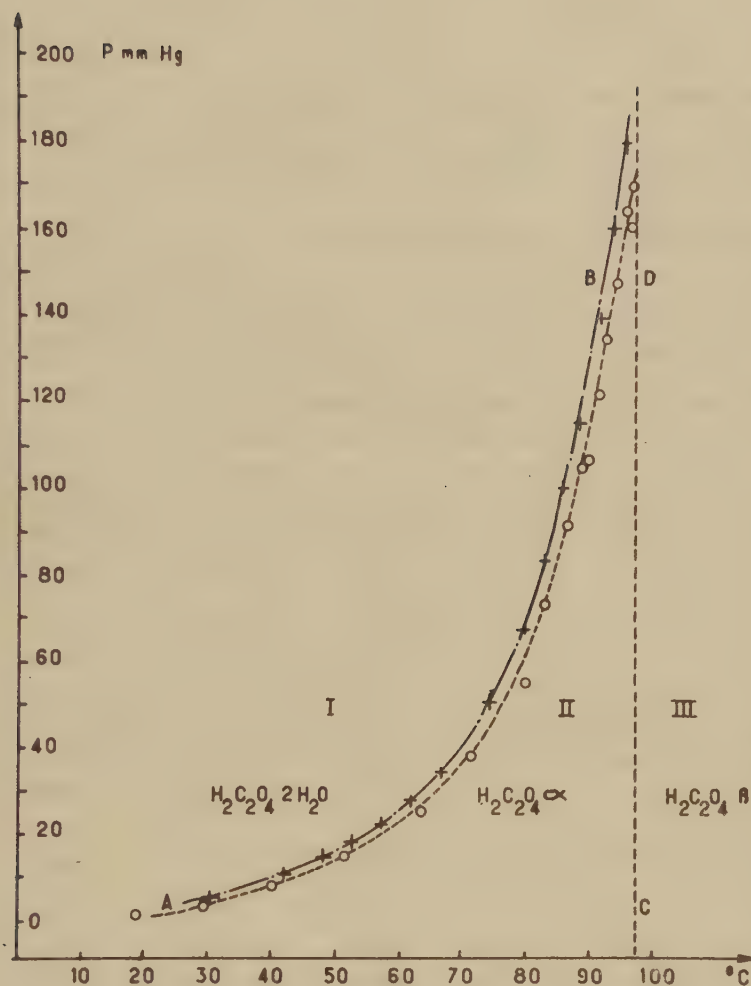
Cette réhydratation s'effectue pour une pression donnée à la température de déshydratation qui est mentionnée par la courbe d'équilibre AB représentée figure 19.

3°) - Diagramme pression-température

Pour tracer la courbe représentant l'équilibre



nous disposons déjà des valeurs du tableau 4 obtenues au cours de l'étude diffractométrique révélant les conditions de transformation du dihydrate en anhydre.



Pour vérifier ces valeurs, nous avons procédé par thermogravimétrie au tracé des isobares qui signalent, pour chaque pression, la température à laquelle l'eau quitte le réseau cristallin.

Ces isobares présentent un unique palier attestant la perte de 2 H_2O par mole d'acide.

Cette réaction est parfaitement réversible et la réaction inverse se produit sans hystérèse notable, toutefois la vitesse de réhydratation est nettement plus faible que celle de déshydratation.

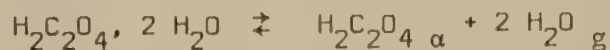
Figure 19 : Diagramme pression-température de l'acide dihydraté des variétés polymorphiques α et β .

Quelques-unes des valeurs de la courbe d'équilibre trouvées par thermogravimétrie, sont groupées dans le tableau 5 et représentées par des ronds sur le diagramme de la figure 19 alors que celles trouvées par diffractométrie sont représentées par des croix.

Pour des pressions égales, les températures mesurées à l'équilibre présentent des écarts inférieurs à $3^\circ C$. La proximité des deux courbes expérimentales montre une mise au point très satisfaisante des techniques utilisées pour l'étude des hydrates et la bonne précision des mesures de température et de pression qui sont effectuées.

TABLEAU 5

Valeurs expérimentales relatives à l'équilibre



déterminées par thermogravimétrie

pression mm Hg	température ° C
2	19
3,5	29,5
8	40
15	51,5
25	64
38	73
55	80
73	83,5
92	86,5
105	89
107	90
122	92,8
135	93
148	95,3
161	96
164	97
171	97,5

La transformée logarithmique de cette courbe tracée à l'aide de l'ensemble de ces valeurs est représentée par une droite d'équation

$$\log p_{\text{mm Hg}} = \frac{-2741,9}{T} + 9,603 \quad (1)$$

d'où l'on tire les grandeurs thermodynamiques suivantes :

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H_{298} = 12,5 \pm 1,2 \text{ Kcal mole}^{-1} \\ \Delta S_{298}^{\circ} = 30,7 \pm 4 \text{ cal mole}^{-1} \text{ degré}^{-1} \end{array} \right\} \frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \alpha + \text{H}_2\text{O}_g$$

L'analyse, par diffraction des rayons X conduit à des résultats voisins.

$$\log p \text{ mm Hg} = -\frac{2560}{T} + 9,146 \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{298} &= 11,7 \pm 1,5 \text{ kcal mole}^{-1} \\ \Delta S_{298} &= 28,7 \pm 4 \text{ cal mole}^{-1} \text{ degré}^{-1} \end{aligned} \right\} \frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4\alpha} + \text{H}_2\text{O}_g$$

Remarquons que les valeurs de ΔH et de ΔS trouvées sont peu éloignées de celles attachées à la vaporisation de l'eau.

Outre la courbe d'équilibre AB d'équation (1) qui sépare les domaines de stabilité du dihydrate et de la variété α de l'anhydre, le diagramme pression-température de la figure 19 comprend la droite CD délimitant les domaines de stabilité des variétés α et β de l'anhydre.

Dans le domaine II de la figure 19, la phase α est stable, la phase β instable. Ceci est parfaitement en accord avec les valeurs des tensions de vapeur trouvées expérimentalement par BRADLEY et COTSON (111) et relatives aux deux variétés de l'anhydre. En effet, dans ce domaine pression-température, la courbe des tensions de vapeur de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4\alpha}$ est située au-dessous de la courbe relative à $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4\beta}$.

Toutefois, le point de transition calculé à l'aide des équations données par ces auteurs est 152°C , alors que nous avons expérimentalement trouvé ce point à 97°C . Il est probable que les valeurs des chaleurs de sublimation de ces variétés anhydres varient avec la température, ce qui interdit l'extrapolation des courbes trouvées pour des températures inférieures à 50°C .

4°) - *L'anhydre β peut se former par déshydratation de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$.*

Certaines expériences ont montré que la déshydratation de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$ peut donner, non pas la variété α seule comme nous l'avons fréquemment observé, mais le mélange des deux formes α et β ou plus rarement la variété β seule. Dans tous les cas, si l'on maintient un temps suffisant le produit de la déshydratation dans les conditions de pression et de température du domaine II, il s'ensuit que l'anhydre β se transforme totalement en α qui est la variété stable dans ce domaine. L'apparition de l'anhydre β avant celle de l'anhydre α est d'ailleurs en accord avec la règle d'Ostwald selon laquelle la phase instable, lorsqu'elle paraît, le fait avant la forme stable.

La formation de la variété β , qui est probablement liée à des fluctuations de configuration structurale, ne semble pas dépendre des facteurs que nous avons sélectionnés, tels que la vitesse de déshydratation, la pression d'eau vapeur ou de certaines impuretés chimiques. Notons enfin, qu'il ne fut jamais observé de passage par une substance amorphe comme certains auteurs l'ont prétendu. En conclusion, il est possible de dire que ce cas de polymorphie cristalline est un cas d'ENAN-

TIOTROPIE, les deux variétés α et β étant susceptibles de se transformer directement l'une dans l'autre, un retard existant toutefois lors de la transformation de β en α .

III MECANISME DE LA DESHYDRATATION

L'analyse thermique différentielle fut faite sur un échantillon placé dans la cellule chauffante et soumis au rayonnement X, de telle sorte que l'enregistrement ATD soit synchrone de l'enregistrement des diffractions X dans un domaine angulaire compris entre $12,5$ et $16 \theta.0$

Comme le montre la figure 17, le phénomène de déshydratation de l'acide oxalique se manifeste par la présence de deux pics endothermiques et ce dédoublement est observé quelle que soit la valeur de la pression de vapeur d'eau à laquelle est soumis l'échantillon. Cette configuration du pic ATD fut également signalée par WENDLANDT et HOIBERG (116) sous la pression atmosphérique.

Le balayage par le compteur du domaine angulaire précité permet de suivre la position et l'intensité des raies relatives aux familles de plans réticulaires (011) ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) ($10\bar{4}$) et (004). C'est l'examen de l'évolution des raies pendant la production des effets thermiques qui permet d'esquisser le mécanisme de la déshydratation.

Durant la première partie de l'enregistrement du premier pic ATD, les raies du dihydrate gardent leur position et subissent des fluctuations d'intensité sur lesquelles nous reviendrons puis ces raies diminuent d'intensité alors qu'apparaissent celles de l'anhydre dont la structure semble être en place avant la fin du second pic ATD. Cette évolution des raies permet de penser que la rupture des liaisons de l'eau au sein du cristal s'effectue sans que soit perturbée l'ossature monoclinique de l'acide oxalique, puis, alors que s'opère la diffusion des molécules d'eau à travers le cristal et leur vaporisation à la surface des grains, un réarrangement cristallin a lieu et conduit à l'observation des raies de l'anhydre.

Le premier effet endothermique pourrait être dû en majeure partie à la rupture des liaisons de l'eau de structure et le second à la vaporisation de cette eau à la surface des cristallites.

Pour tenter de justifier l'hypothèse selon laquelle le squelette cristallin, ayant perdu son eau de structure, garde momentanément la structure du dihydrate, nous avons calculé, pour chaque raie, dont l'intensité fut précédemment étudiée, la valeur $|F|^2$ du carré du facteur de structure dans le cas du réseau hydraté et la valeur $|F'|^2$ en considérant ce même réseau dont on aurait extrait les molécules d'eau sans perturber la position des autres atomes. Les valeurs suivantes furent obtenues :

ESPACEMENTS RELATIFS	(011)	(11 $\bar{1}$)	(10 $\bar{4}$)	(004)
$ F ^2$	729	2304	625	25
$ F' ^2$	1296	1156	1369	0,46

Il ressort de ces calculs que si les ions $C_2O_4^{=}$ restaient en place pendant la rupture des liaisons de l'eau, les intensités des raies (011) et (104) devraient augmenter alors que celles des raies (111) et (004) devraient diminuer. C'est effectivement ce qui a été observé et représenté figure 17. Le fait que de semblables variations d'intensité soient constatées alors que la position des raies du diffractogramme ne varie pas, permet donc de penser que la rupture des liaisons de l'eau s'effectue en laissant les anions $C_2O_4^{=}$ momentanément en place, puis, comme il est dit précédemment, un réarrangement cristallin s'opère alors que les molécules d'eau diffusent jusqu'à la surface du cristal d'où elles se vaporisent.

L'ensemble de l'étude sur l'acide oxalique a donné lieu à la publication des articles cités en référence (122) (123).

CHAPITRE III

OXALATES DE CALCIUM

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La littérature scientifique signale de très nombreux travaux sur les oxalates de calcium, ce qui est dû, en partie à la diversité d'origines de ces sels. Ils existent en effet sous la forme d'inclusions dans de nombreux végétaux, constituent certains calculs urinaires et se trouvent également comme minéraux secondaires d'origine organique dans les dépôts marins. Un certain nombre d'entre eux peuvent également être préparés par synthèse. Cette diversité d'origines explique que des botanistes, des physiologistes, des minéralogistes, des cristallographes et des chimistes se soient intéressés à l'étude de ces oxalates.

OXALATE DE CALCIUM MONOHYDRATE

L'oxalate de calcium monohydraté extrait des plantes (124 à 132), du miel (133 à 137), des calculs urinaires (138 à 142) ou des concrétions minérales (143 à 149) a reçu le nom de whewellite.

Les diagrammes Debye-Scherrer obtenus par différents auteurs (141, 150, 151, 152) sont sensiblement identiques. L'existence de monocristaux naturels permet l'étude de la structure de la whewellite qui appartient au système monoclinique et dont les rapports cristallographiques et les valeurs des paramètres absolus de la maille, relevés dans la littérature, sont les suivants :

H.G. UNGEMACH (144)	a/b/c : 0,8608/1/1,3666	$\beta = 106^{\circ}58'$
C. CIPRIANI (151)	a = 6,25 Å b = 7,26 Å c = 9,89 Å	$\beta = 107^{\circ}$
G. COCCO (155)	a = 6,24 Å b = 14,58 Å c = 9,89 Å	$\beta = 107^{\circ}$
H.J. ARNOTT (154)	a = 6,28 Å b = 14,46 Å c = 11,10 Å	$\beta = 109^{\circ}24'$

D'après ces deux derniers auteurs, qui ont établi séparément la structure, le groupe spatial est $P 2_1$ et le paramètre b est double de celui déterminé par CIPRIANI.

G. COCCO qui a réalisé l'affinement pense que la maille élémentaire est constituée par deux pseudo-mailles de paramètres a, b/2 et c. Dans une publication plus récente (156), il signale que le groupement $C_2O_4^{2-}$ est centrosymétrique et qu'il existe une complète résonance entre les deux formes observées.

Extrait de divers produits naturels, ce sel peut également être synthétisé en mettant en contact, au sein d'une solution, des ions $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ et Ca^{++} . Dans l'espoir d'obtenir des monocristaux de taille convenable permettant une étude en cristal tournant, on a utilisé divers modes de préparations allant de la diffusion lente (153), à la précipitation de solutions de diverses concentrations (139, 157) ; malheureusement, quelle que soit la technique utilisée, on ne put obtenir qu'une poudre monocristalline.

L'oxalate de calcium monohydraté est stable dans les conditions ambiantes. Son chauffage conduit, par perte d'une molécule d'eau, à l'oxalate anhydre. Sa température de déshydratation, déterminée par thermogravimétrie à la pression atmosphérique en balance de GUICHARD ou de CHEVENARD varie d'un auteur à l'autre (157 à 162) et dépend de la vitesse de chauffage de l'échantillon (157). Les valeurs trouvées sont comprises entre 105 et 260°. Les études effectuées par analyse thermique différentielle seule ou couplée à la thermogravimétrie, sous la pression atmosphérique avec des vitesses de chauffage de 300°C/heure, confirment la dispersion des résultats précédents (163 à 167).

OXALATES DE CALCIUM POLYHYDRATE

A) - POLYHYDRATE QUADRATIQUE

a) - Origines et préparations

Comme l'oxalate de calcium monohydraté, ce sel se rencontre dans les végétaux (172), les calculs urinaires (139, 140, 141, 173), les dépôts marins (174) tels que ceux de la "Weddell Sea" dont le nom est à l'origine de weddellite, appellation de cet oxalate d'origine naturelle.

D'autre part, de nombreuses préparations de cet oxalate furent également décrites, mais souvent qualifiées par les auteurs eux-mêmes de peu reproductibles, la nature du produit obtenu allant même jusqu'à paraître influencée par la forme du cristallisateur (153). La plus ancienne, décrite par SOUCHAY et LENSSEN (175) et fréquemment reprise par la suite, consiste à faire évaporer lentement une solution d'acide chlorhydrique saturée à chaud d'oxalate de calcium monohydraté ; l'oxalate quadratique, préparé de cette façon, est fréquemment accompagné de cristaux d'acide oxalique et de sel mixte $4 \text{CaC}_2\text{O}_4, \text{CaCl}_2, 24 \text{H}_2\text{O}$. On s'est également efforcé de recréer les conditions de formation de la weddellite naturelle en faisant appel à des milieux complexes tels que l'urine (153). Enfin, certaines préparations utilisent soit la diffusion, soit la précipitation d'oxalates alcalins ou d'acide oxalique par des solutions de sels de calcium (139) (167) (169). Elles aboutissent à la formation d'un mélange d'oxalates de calcium polyhydratés monoclinique et quadratique ; la prépondérance de l'une ou l'autre forme semble dépendre du pH du milieu mais là encore, les auteurs (167) (168) (179) sont en désaccord sur la valeur du pH sélectif.

b) - Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation de ce polyhydrate quadratique d'origine naturelle ou de synthèse reste encore très discuté, comme le montrent les résultats des travaux suivants. Certains auteurs (172) (175) (176) lui attribuent la formule $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. LECOMTE et ses collaborateurs (162) confirment cette formule mais décrivent deux polyhydrates quadratiques B et C qui, d'après eux, diffèrent par leur mode de déshydratation. HONNEGER (153), en analysant des échantillons de synthèse, trouve 2,5 H_2O par mole de sel, JAKOB et LUCZAK (168) 2,25 H_2O . PHILLIPSBORN (177) et plus récemment WALTER-LEVY (167) et STERLING (178) concluent à l'existence d'un dihydrate contenant une certaine quantité d'eau zéolitique ne pouvant dépasser 0,5 H_2O par mole d'oxalate, enfin des travaux plus anciens (139) (140) (141) (174) montrent que cet oxalate quadratique est un dihydrate.

c) - Données cristallographiques

Bien que réalisés avec des échantillons différemment hydratés, les diagrammes Debye-Scherrer trouvés sont sensiblement identiques (140) (141) (153) (170) (174) (177). Seule, la distance interréticulaire $d = 3,84 \text{ \AA}$ est discutée par WYART et Coll. (162). Les paramètres suivants sont donnés par KLASSENS et Coll. (176) pour un cristal de trihydrate et récemment par STERLING (178) qui a établi la structure de la weddellite à qui il attribue, comme nous l'avons vu précédemment, la formule $\text{CaC}_2\text{O}_4 (2 + x) \text{H}_2\text{O}$.

$$a = 12,375 \text{ \AA} \qquad c = 7,377 \text{ \AA} \qquad (\text{KLASENS et Coll.})$$

$$a = 12,30 \pm 0,02 \text{ \AA} \qquad c = 7,34 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad (\text{STERLING})$$

D'après ce dernier auteur, le groupe spatial est $I 4/m$ et les groupements $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ sont plans et centrosymétriques.

d) - Stabilité du polyhydrate quadratique

La métastabilité de ce sel, annoncée par certains auteurs (139) (173) (174) est contestée par d'autres (162) (172). D'autre part, les différents travaux effectués à la pression atmosphérique sur la thermolyse de ce sel n'ont pas révélé les mêmes hydrates intermédiaires.

HONNEGER (153) constate que la déshydratation du polyhydrate conduit directement à l'oxalate $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sans passer par la phase dihydratée, alors que WALTER-LEVY et Coll. (170) montrent que des échantillons de degrés d'hydratation différents fournissent le dihydrate à 100°C "mais ne laisse apparaître le monohydrate vers 200°C que si on arrête la transformation en oxalate anhydre au milieu de la chute gravimétrique qui précède la réaction". Enfin, LECOMTE et Coll. (162) observent un comportement différent des deux trihydrates B et C : la première forme conduit par perte de 2 H_2O au monohydrate alors que l'hydrate C ne passe jamais par cette phase.

B) - POLYHYDRATE MONOCLINIQUE

Ce sel qui n'existe pas à l'état naturel, a été peu étudié. Les quelques auteurs qui l'ont préparé (139, 168, 169, 170) lui attribuent la formule $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ et pensent qu'il cristallise dans le système monoclinique. Notons enfin que V. KOHLSCHUTTER (171) a trouvé un oxalate de degré d'hydratation voisin ($2,5 \text{H}_2\text{O}$) qui, selon lui, appartiendrait au système triclinique.

Le trihydrate dont le diagramme Debye-Scherrer est connu (162 à 170) est métastable dans les conditions ambiantes (139). Placé dans un dessiccateur en présence de P_2O_5 (162) ou chauffé sous la pression atmosphérique (167), il perd rapidement deux molécules d'eau pour donner de manière irréversible l'oxalate de calcium monohydraté.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I OXALATE DE CALCIUM MONOHYDRATE

1°) - Etude thermogravimétrique de l'équilibre



L'oxalate de calcium monohydraté, utilisé au cours de ce travail, a été fourni par "The British Drug Houses LTD".

Pour certaines expériences, on a utilisé des microcristaux préparés par diffusion lente de solutions d'acide oxalique et d'acétate de calcium.

Le phénomène de déshydratation-réhydratation de ce sel a été étudié par thermogravimétrie, soit sous vide, soit sous pression de vapeur d'eau contrôlée jusqu'à 250 mm Hg. Les montées et descentes linéaires de température ont été effectuées à une vitesse inférieure à $10^\circ/\text{heure}$.

Les isobares qui caractérisent la déshydratation ne présentent que le seul palier de l'anhydre attestant la perte d'une molécule d'eau par mole d'oxalate.

Si, ayant obtenu la phase anhydre, on effectue une descente de température, la courbe isobare signale une reprise de poids à la température exacte à laquelle la déshydratation précédente s'était amorcée. De plus, la vitesse de réintégration de l'eau dans le réseau est la même que celle de la déshydratation.

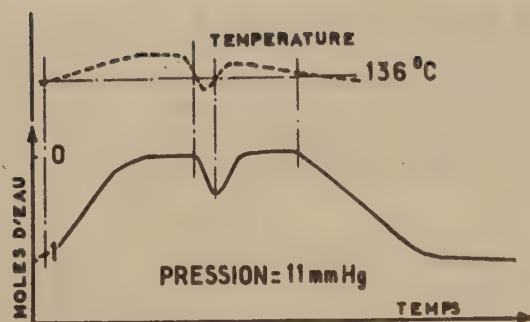
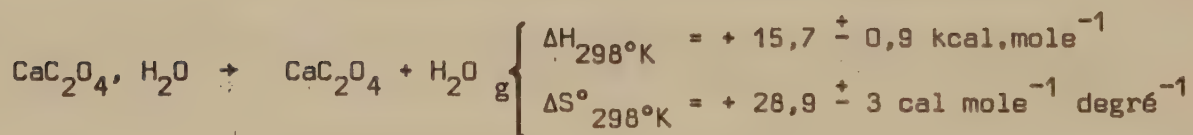


Figure 20

La figure 20, sur laquelle la courbe de température présente un accident, illustre cette parfaite réversibilité : lorsque la température d'équilibre (ici 136°C) est franchie, on constate immédiatement soit une perte, soit une prise de poids suivant que l'on opère en montée ou en descente de température. Ce résultat met en évidence la grande facilité avec laquelle l'eau reprend sa place dans le réseau cristallin.

Les températures de l'équilibre de déshydratation-réhydratation correspondant aux différentes tensions de vapeur d'eau auxquelles fut soumis l'échantillon, sont rassemblées dans le tableau 6. Ces valeurs conduisent au tracé de la courbe d'équilibre dont la transformée logarithmique fournit l'équation et les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie normales de dissociation du monohydrate en oxalate anhydre.

$$\log p_{\text{mm Hg}} = -\frac{3333}{T} + 9,2$$



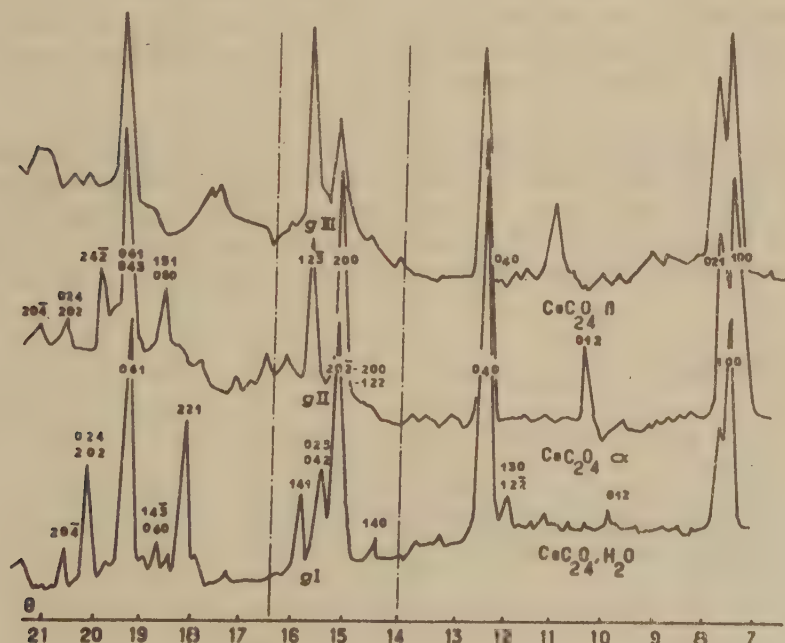
Remarquons que ces valeurs de $\Delta H_{298^\circ\text{K}}$ et $\Delta S^\circ_{298^\circ\text{K}}$ sont, comme dans le cas de la déshydratation de l'acide oxalique, peu éloignées de celles attachées à la vaporisation de l'eau.

Tensions de dissociation de CaC_2O_4 , H_2O en fonction de la température, déterminées par thermogravimétrie.

Pression (mm Hg)	Température (°C)	Pression (mm Hg)	Température (°C)
2	102	40	165
5,6	120	63	177
8,9	130	91	185
10	133	100	187
12,7	135	140	193
15,9	143,6	160	198
20	148	180	202
25,2	153	218	205
31,8	160		

2°) - Mise en évidence par diffraction des rayons X de deux variétés polymorphiques de l'anhydre.

Deux variétés cristallographiques de l'acide oxalique anhydre étant connues, nous avons cherché s'il n'existait pas également plusieurs formes structurales de l'oxalate de calcium anhydre.



Pour cela, un échantillon pulvérulent d'oxalate de calcium monohydraté est placé dans la cellule chauffante sous pression de vapeur d'eau déterminées et tous les 10°C, à partir de la température de déshydratation, on enregistre un diffractogramme, après s'être assuré que le système est bien à l'équilibre à la pression et température imposées. Plusieurs séries d'expériences réalisées de cette façon, sous des pressions de vapeur différentes ont montré, qu'effectivement deux variétés polymorphiques de la phase anhydre peuvent être mises en évidence.

Figure 21 : Diffractogramme de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et des formes anhydres α et β .

Nous préciserons par la suite leurs domaines de stabilité sur le diagramme pression-température.

Les diffractogrammes du monohydrate et des deux variétés α et β de l'anhydre sont représentés figure 21. Ils furent obtenus en utilisant le rayonnement $K_{\alpha 1}$ du cuivre et un montage à focalisation comprenant un monochromateur à lame de quartz courbe.

L'absence de monocristaux de taille suffisante a empêché jusqu'à présent la détermination des paramètres de l'oxalate de calcium monohydraté obtenu synthétiquement. Nous avons toutefois tenté d'en obtenir les valeurs approchées d'une part grâce aux analogies réticulaires apparaissant dans les diffractogrammes de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, d'autre part au moyen de microcristaux d'oxalate de calcium orientés selon leur allongement sur un fil de verre et soumis à la méthode du cristal tournant (ces microcristaux sont obtenus par diffusion de solutions d'acide oxalique et d'acétate de calcium). Les paramètres du sel de strontium furent déterminés par une étude goniométrique et par l'étude aux rayons X de monocristaux et de macles (101) produits par la méthode de diffusion de G. BRUHNS (184).

Les paramètres approchés, trouvés pour l'oxalate de calcium monohydraté : $a = 6,29 \text{ \AA}$, $b = 7,30$ ou $14,60 \text{ \AA}$, $c = 9,97 \text{ \AA}$, $\beta = 106^\circ 58'$ permettent d'identifier l'oxalate synthétique et l'oxalate naturel. Notre étude, effectuée sur microcristaux, n'a pas permis d'établir un choix entre les valeurs simple et double de b mais il semble que le réseau de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est très voisin du mode centré. Dans le tableau 7, nous proposons une suite d'indexations trouvées en utilisant les paramètres donnés par COCCO (157) et provenant de l'étude d'un monocristal naturel. Ce tableau qui groupe également les valeurs des distances interréticulaires relatives au monohydrate et aux deux variétés polymorphiques de l'anhydre, montre la conservation approchée des principaux plans. Cette observation incite à penser que les mailles des oxalates anhydres α et β sont voisines de celles du monohydrate et conservent la symétrie monoclinique.

En nous basant sur l'hypothèse d'une similitude d'indexation des principaux plans conservés au cours des transformations successives, nous avons pu déterminer, pour la forme α de l'anhydre, les paramètres absolus d'une maille monoclinique dont les valeurs sont effectivement voisines de celles du monohydrate et qui conduisent à des distances interréticulaires calculées en accord avec celles observées.

Ces valeurs trouvées pour $\text{CaC}_2\text{O}_4 \alpha$ sont :

$$a = 6,30 \text{ \AA}, \quad b = 14,66 \text{ \AA}, \quad c = 9,74 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \beta = 107^\circ.$$

Par contre, nous n'avons jusqu'à présent pu trouver de valeurs pleinement satisfaisantes pour la seconde variété de l'anhydre.

TABLEAU 7

 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$a = 6,24$ $b = 14,58$ $c = 9,89$
 $\beta = 107^\circ$

 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \alpha$

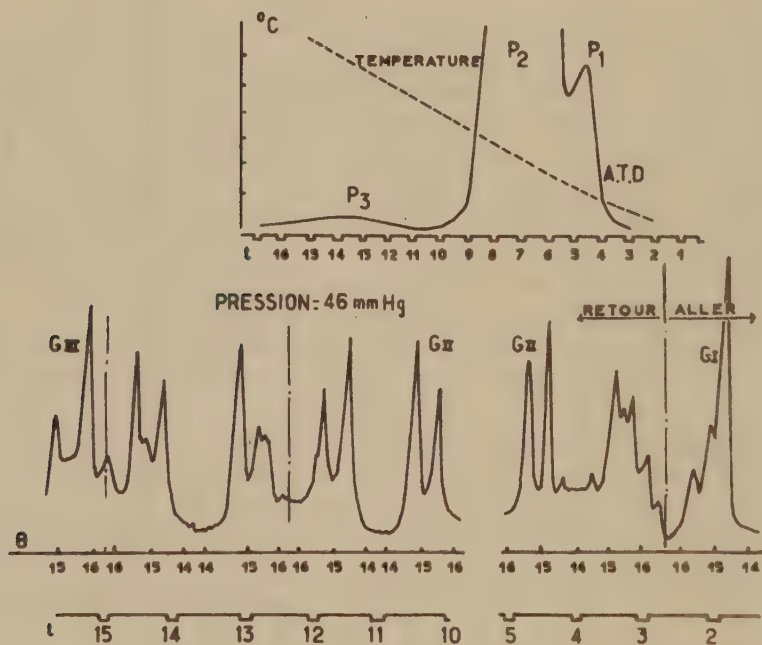
$a = 6,30$ $b = 14,66$ $c = 9,74$
 $\beta = 107^\circ$

 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \beta$

I	d_{obs}	d_{calc}	h k l	I	d_{obs}	d_{calc}	h k l	I	d_{obs}
100	5.941	5.967	100	100	6.02	6.025	100	90	6.075
5	4.502	4.498	012	60	5.78	5.76	021	60	5.84
10	3.767	$\begin{cases} 3.768 \\ 3.7555 \end{cases}$	$\begin{cases} 130 \\ 12\bar{2} \end{cases}$	25	4.44	4.44	012	20	4.20
90	3.645	3.645	040	85	3.66	3.665	040	100	3.685
2	3.392	$\begin{cases} 3.401 \\ 3.390 \end{cases}$	$\begin{cases} 041 \\ 032 \end{cases}$						
2	3.299	$\begin{cases} 3.298 \\ 3.270 \end{cases}$	$\begin{cases} 131 \\ 102 \end{cases}$						
5	3.092	3.111	140						
70	2.962	$\begin{cases} 2.984 \\ 2.941 \end{cases}$	$\begin{cases} 200 \\ 12\bar{2} \\ 20\bar{2} \end{cases}$	65	3.02	3.01	200	50	3.06
25	2.896	$\begin{cases} 2.894 \\ 2.888 \end{cases}$	$\begin{cases} 023 \\ 042 \end{cases}$	50	2.91	2.905	12 $\bar{3}$	80	2.91
25	2.829	2.830	141	2	2.82	$\begin{cases} 2.84 \\ 2.80 \end{cases}$	$\begin{cases} 141 \\ 14\bar{2} \end{cases}$		
				2.	2.75	2.74	22 $\bar{2}$		
60	2.486	2.477	221						
5	2.412	$\begin{cases} 2.430 \\ 2.405 \end{cases}$	$\begin{cases} 060 \\ 14\bar{3} \end{cases}$	20	2.45	$\begin{cases} 2.455 \\ 2.44 \end{cases}$	$\begin{cases} 151 \\ 060 \end{cases}$		
80	2.348	2.354	061	95	2.37	$\begin{cases} 2.37 \\ 2.365 \end{cases}$	$\begin{cases} 043 \\ 061 \end{cases}$	100	2.37
2	2.293	2.289	24 $\bar{2}$	20	2.31	2.30	24 $\bar{2}$		
40	2.252	$\begin{cases} 2.2495 \\ 2.245 \end{cases}$	$\begin{cases} 024 \\ 20\bar{2} \end{cases}$	5	2.24	$\begin{cases} 2.22 \\ 2.25 \end{cases}$	$\begin{cases} 024 \\ 20\bar{2} \end{cases}$	2	2.21
10	2.202	2.191	20 $\bar{4}$	5	2.17	2.175	20 $\bar{4}$		
5	2.123	2.125	16 $\bar{2}$	2	2.125	2.13	16 $\bar{2}$		
40	2.070	$\begin{cases} 2.071 \\ 2.063 \end{cases}$	$\begin{cases} 25\bar{2} \\ 143 \end{cases}$	20	2.07	$\begin{cases} 2.08 \\ 2.06 \end{cases}$	$\begin{cases} 25\bar{2} \\ 31\bar{2} \end{cases}$	25	2.08
				5	2.03	$\begin{cases} 2.05 \\ 2.04 \end{cases}$	$\begin{cases} 143 \\ 23\bar{2} \end{cases}$		
20	1.980	1.989	300	30	2.00	1.99	300	40	2.00

3°) - Etude par couplage de l'analyse thermique différentielle et de la diffraction des rayons X.

La figure 21 montre que les diffractogrammes caractérisant les deux phases anhydres diffèrent peu l'un de l'autre. Le seul groupe de raies permettant de détecter sans ambiguïté la transformation polymorphique est situé entre 14 et $16^\circ 2\theta$ de Bragg. C'est ce groupe de raies que nous avons noté g_I , g_{II} et g_{III} respectivement pour la forme hydratée et les deux variétés α et β de l'anhydre. L'évolution structurale est suivie à l'aide d'un diffractogramme-balayage en imprimant au compteur un mouvement de va-et-vient dans ce domaine angulaire, l'échantillon étant soumis dans la cellule chauffante à une pression de vapeur d'eau déterminée et à une montée linéaire de température. Les effets thermiques sont enregistrés pendant le déroulement de ce diffractogramme.



La figure 22 représente, pour une expérience type, trois enregistrements synchronisés (température, pics ATD, diffractogramme-balayage) réalisés sous une pression de vapeur d'eau de 46 mm de mercure et en montée de température.

L'examen de cette figure montre qu'il apparaît simultanément un premier pic endothermique p_1 et une transition brusque décelée par le passage du groupe de raies g_I au groupe g_{II} .

Ce premier changement de structure est suivi à environ 5°C près du pic de déshydratation p_2 ; enfin, une seconde transition est révélée en phase anhydre par la transformation du groupe de raies g_{II} en g_{III} .

Figure 22 : Enregistrements synchronisés (température, pics ATD, diffractogramme-balayage)
Les tops t de synchronisation sont notés au bas des enregistrements.

Cette seconde transition est ici accompagnée d'un faible effet thermique p_3 , ce qui fut d'ailleurs rarement observé sur d'autres enregistrements au cours de notre étude.

Des expériences de ce type permettent donc d'une part de préciser, pour une pression de vapeur d'eau contrôlée, à quelles températures se produisent les phénomènes thermiques et structuraux et notamment la transition polymorphique, d'autre part de situer la transformation cristalline du monohydrate en sel anhydre par rapport au pic de déshydratation.

Les résultats obtenus sous diverses pressions, en montée et descente de température, vont nous permettre de proposer un mécanisme de déshydratation et de compléter le diagramme pression-température.

4°) - Diagramme pression-température

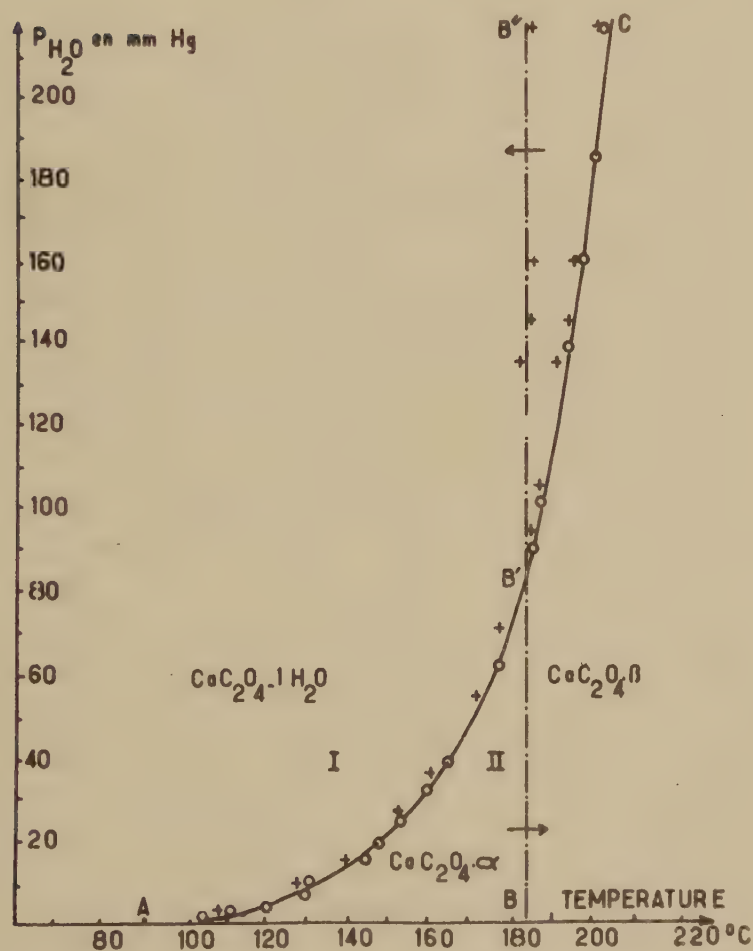
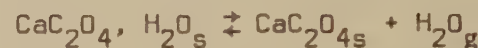


Figure 23 : Diagramme pression-température de CaC_2O_4 , H_2O et des formes anhydres α et β .

+ =valeurs obtenues par diffractométrie X associée à l'ATD.
o =valeurs obtenues par thermogravimétrie.

Le diagramme, représenté figure 23, est établi à l'aide des résultats thermogravimétriques et de ceux obtenus par les méthodes couplées. Il comprend la courbe AB'C, lieu des points de l'équilibre monovariant.



et la courbe B' B' B'' le long de laquelle s'effectue la transition polymorphique. Ces deux courbes se coupent en un point de coordonnées

$$p_B' = 90 \pm 2 \text{ mm Hg et}$$

$$t = 182 \pm 2^\circ\text{C}.$$

La description des phénomènes observés, lorsqu'on effectue à pression de vapeur d'eau constante une montée ou une descente de température, permettra de préciser pour chaque phase hydratée ou anhydre son domaine de stabilité ou de métastabilité.

On envisagera successivement les résultats obtenus lorsque la pression de vapeur d'eau est inférieure puis supérieure à l'ordonnée du point B', point d'intersection des deux courbes désignées précédemment.

$$1^{\circ}) - P_{H_2O} < P_0'$$

a) - EN MONTEE LINEAIRE DE TEMPERATURE. La perte d'eau du cristal est signalée par la variation de masse de l'échantillon et par l'apparition d'un pic enthalpique tel que p_2 sur la figure 22. Quelques-uns des points expérimentaux sont notés sur la courbe AB'. L'écart maximal, pour une même pression entre les points obtenus par ATD et par analyse thermogravimétrique est d'environ 3°C. Le changement de structure lié à cette déshydratation doit succéder à l'hydrate monoclinique la première variété cristallographique de l'anhydre que nous appelons forme α et qui semble, d'après notre indexation, appartenir également au système monoclinique.

Nous préciserons, au paragraphe suivant, à quel moment s'opère ce changement de structure par rapport à la perte d'eau du cristal.

La transformation polymorphique $\text{CaC}_2\text{O}_4 \alpha \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \beta$, qui a lieu ensuite, se situe suivant la droite BB' d'abscisse $t = 122 \pm 2^\circ\text{C}$. Les domaines de stabilité des variétés α et β de l'anhydre sont donc situés. Le premier, entre la courbe AB' et la droite BB', le second à droite de BB'.

b) - EN DESCENTE DE TEMPERATURE. En effectuant, toujours à pression constante, une descente de température à partir d'un point du domaine de stabilité de la variété anhydre β , la courbe B'B est traversée de la droite vers la gauche SANS QUE SOIT OBSERVEE LA TRANSFORMATION EN ANHYDRE α . La forme β se conserve jusqu'à la courbe AB' où s'opèrent simultanément la réhydratation et la transformation de la variété β en monohydrate : le domaine de stabilité de l'anhydre α se confond avec le domaine de métastabilité de l'anhydre β .

$$2^{\circ}) - P_{H_2O} > P_0'$$

a) - EN MONTEE DE TEMPERATURE. La transition polymorphique s'effectuant en phase anhydre, on peut penser qu'aucune évolution structurale n'apparaîtra avant que soit atteinte la courbe B'C. C'est en effet ce que l'expérience permet de constater. Toutefois, comme nous l'avons observé pour les pressions inférieures à 80 mm de mercure, le changement de structure précède de quelques degrés la déshydratation. Si l'on maintient constante la température dès l'observation du démarrage du pic ATD, on remarque que la déshydratation et la transformation de la variété α en β ont lieu successivement pour cette même température. L'ensemble de ces faits est illustré par le diffractogramme-balayage de la figure 24. La transformation de monohydrate en anhydre β s'effectue donc encore en passant par la forme intermédiaire α , toutefois, il n'existe pas de domaine de stabilité de cette phase dans ce domaine de pression.

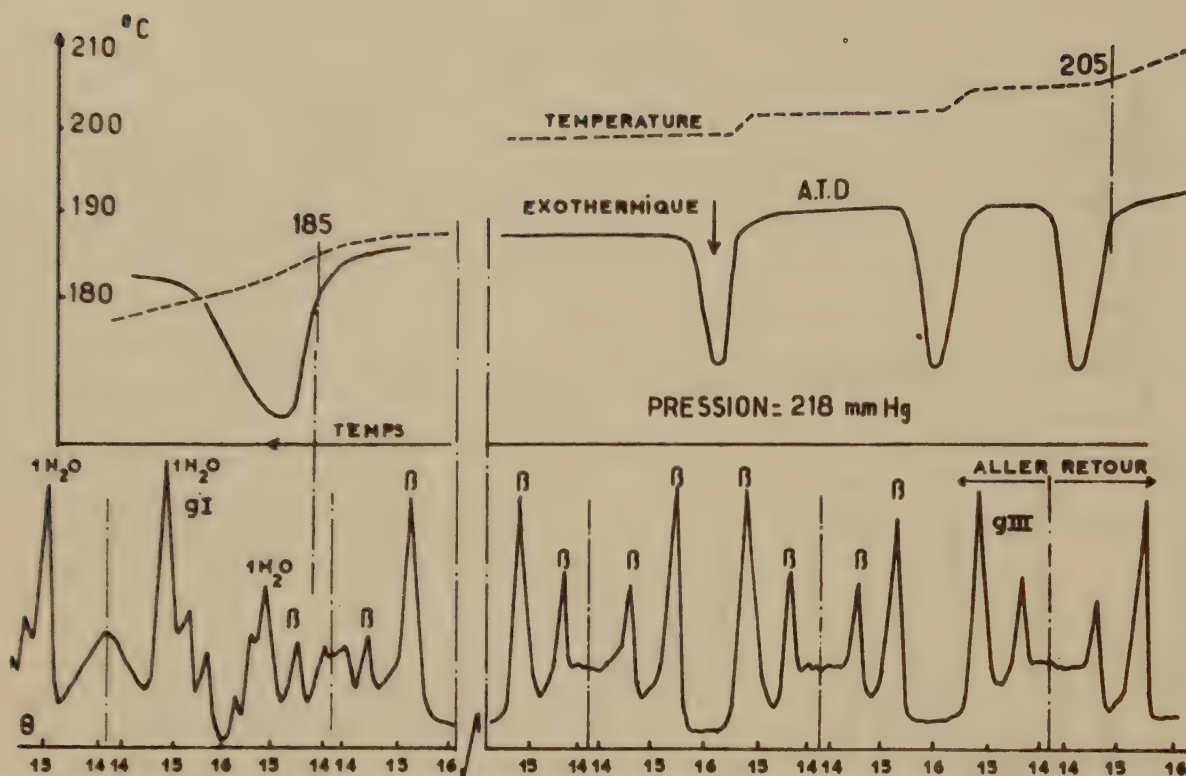
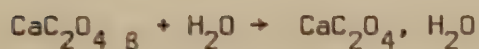


Figure 25 : Diffractogramme-balayage ATD $P_{H_2O} > P_B$



La figure 25 montre en effet qu'une programmation de température comprenant une série de paliers entraîne l'apparition d'autant de pics ATD qu'on a réalisé de baisses successives de température, alors que le groupe de raies caractérisant l'anhydre β demeure inchangé.

Il faut atteindre 182°C pour que la teneur en eau soit d'une mole par mole d'oxalate et la structure celle du monohydrate. Le changement de réseau cristallin a donc lieu le long de la droite B'B'' qui est le prolongement de la droite de transition polymorphique. Dans le domaine pression-température B''B'C existe donc une phase particulière dont la structure est celle de l'anhydre β mais dont le réseau accepte néanmoins de loger une certaine quantité d'eau non stoechiométrique.

5°) - Mécanisme de la déshydratation

L'application des méthodes couplées nous renseigne également sur le mécanisme de la déshydratation.

Deux pics ATD accompagnent ce phénomène. Les figures 22 et 24 montrent l'apparition du pic endothermique p_1 et simultanément la transition brusque décelée par le passage du groupe de raies g_I au groupe g_{II} , puis ce changement de structure est suivi d'un pic important p_2 qu'il paraît plausible d'attribuer à la déshydratation. Le réseau de la variété α de l'anhydre semble donc en place avant qu'ait lieu le départ de l'eau du cristal, ce qui permet d'imaginer le processus de déshydratation suivant.

La rupture des liaisons de l'eau, vraisemblablement provoquée par l'agitation thermique s'effectue d'abord et conduit immédiatement à la mise en place de la structure de la variété α . Ce réarrangement dont la rapidité fut mise en évidence précédemment, est lié au fait que les réseaux hydratés et anhydres sont très voisins l'un de l'autre comme le montre la conservation des principaux plans réticulaires.

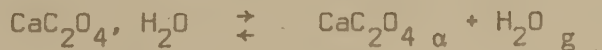
Au cours de ce réarrangement, l'eau diffusé à travers le cristal pour se vaporiser ensuite à la surface de celui-ci où elle demeure peut-être momentanément adsorbée, ce qui explique les faibles valeurs de l'enthalpie et de l'entropie normales de déshydratation, trouvées par thermogravimétrie et qui correspondraient vraisemblablement d'après le mécanisme proposé, non à la rupture des liaisons de l'eau dans le cristal mais à l'évaporation de l'eau adsorbée à sa surface.

6°) - La déshydratation de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ présente les caractères d'une réaction topotactique.

La déshydratation de l'oxalate de calcium monohydraté en oxalate anhydre semble s'effectuer par un remaniement modéré de la structure ionique sans provoquer de destruction du réseau.

L'étude diffractométrique et l'étude physico-chimique de la déshydratation de ce sel permettent de dégager quelques arguments en faveur du caractère topotactique de cette transformation.

A) - L'étude physico-chimique de la déshydratation a mis en évidence la présence d'une phase intermédiaire (anhydre α) qui apparaît immédiatement avant le départ de l'eau et n'est stable que dans un domaine pression température réduit, situé avant la transition qui conduit à la forme stable à haute température (anhydre β). La présence de cette phase intermédiaire, la remarquable réversibilité de l'équilibre



et enfin la constatation que de l'eau différemment liée peut exister dans les trois réseaux dont deux sont des réseaux de l'anhydre amènent à penser que les

structures des trois phases ne sont pas radicalement différentes et qu'un squelette cristallin se conserve au cours de l'évolution.

B) - L'étude diffractométrique montre en effet que l'apparition de ces diverses étapes ne met en jeu que de FAIBLES REMANIEMENTS SUCCESSIFS DE LA STRUCTURE. Nous observons tout d'abord que les mailles du monohydrate et de la variété α de l'anhydre sont très voisines : le système cristallin demeure le même (monoclinique) et les paramètres trouvés sont proches.

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$a = 6,24$	$b = 14,58$	$c = 9,89$	$\beta = 107^\circ$
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \alpha$	$a = 6,30$	$b = 14,66$	$c = 9,74$	$\beta = 107^\circ$

Il ne fut pas possible de déterminer de façon satisfaisante les paramètres relatifs à la variété β mais il est bien probable que la maille demeure voisine des précédentes, étant donné les observations suivantes tirées de l'étude diffractométrique et qui plaident également en faveur d'une transformation topotactique. En effet, les valeurs des distances interréticulaires groupées dans le tableau 7, montrent que les diffractions intenses et moyennes du monohydrate demeurent dans les formes anhydres α et β . Elles correspondent aux plans (100), (040), (200), (061), (252), et (300). Les espaces réticulaires subissent donc de faibles variations. De plus, si ces plans sont, comme nous le pensons, des plans de charges $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, la position des anions resterait sensiblement la même et il n'y aurait pas destruction du réseau de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ au cours de la déshydratation.

Les travaux que nous avons effectué sur l'oxalate de calcium monohydraté ont donné lieu aux publications de référence (181, 182 et 183).

II OXALATE DE CALCIUM TRIHYDRATE QUADRATIQUE OU WEDDELLITE

PREPARATION ET IDENTIFICATION

La recristallisation, dans une solution d'acide chlorhydrique, de l'oxalate de calcium monohydraté (175) conduisant à un trop faible rendement en weddellite, nous avons préparé ce sel par la méthode suivante (167) :

40 cm³ d'une solution aqueuse d'oxalate de sodium 0,25 M sont ajoutés goutte à goutte à 250 cm³ d'une solution de chlorure de calcium 0,4 M. La précipitation instantanée en grains finement divisés (< 1 μ) est séparée du filtrat par centrifugation et séchée 24 heures à l'air. Le dosage chimique du produit obtenu conduit au rapport $C_2O_4^{=}/Ca^{++} = 1$. Sa teneur en eau dans les conditions ambiantes, déterminée par thermogravimétrie, est comprise entre 2,3 et 2,5 H₂O par mole d'oxalate.

Les diffractogrammes Debye-Scherrer de l'oxalate de calcium obtenu par les méthodes précitées sont identiques. Le tableau 8 groupe les valeurs numériques des espacements relatifs d_{hkl} et les indexations correspondantes déterminées à l'aide des paramètres absolus suivants :

1	a = 12,30 Å	c = 7,34 Å	STERLING (178)
2	a = 12,375 Å	c = 7,38 Å	KLASENS (176)
3	a = 12,30 Å	c = 7,38 Å	HONNEGER (153)

TABLEAU 8

Espacements $d_{h k l}$ et indices de Miller relatifs à la
weddellite

Le calcul des distances interréticulaires fut effectué à l'aide des valeurs
des paramètres absolus 1 2 et 3 .

I	d_{obs}	h k l	$d_{calc 1}$	$d_{calc 2}$	$d_{calc 3}$
TF	6,1885	200	6,150	6,1875	6,150
M	4,414	211	4,402	4,428	4,410
tf	3,897	310	3,890	3,914	3,890
ttf	3,6595	002	3,670	3,690	3,690
apv	3,3605	112	3,382	3,406	3,396
f	3,0815	400	3,075	3,093	3,075
TF	2,765	420	2,750	2,767	2,750
		411	2,763	2,780	2,766
f	2,4055	103	2,400	2,414	2,412
		510	2,4121	2,426	2,412
apv	2,336	501-431	2,332	2,346	2,333
M	2,236	213	2,2355	2,248	2,248
apv	2,1995	422	2,201	2,214	2,205
		530	2,1095	2,122	2,1095
f	2,116	303	2,101	2,113	2,1095
ttf	2,017	512	2,016	2,028	2,019
		620	1,945	1,957	1,945
Mf	1,955	611	1,9495	1,961	1,950

ETUDE SOUS PRESSION DE VAPEUR D'EAU CONTROLEE DE LA THERMOLYSE DE LA WEDDELLITE

Les résultats de notre étude, qui expliquent les divergences d'interprétation des travaux antérieurs, décrivent, en fonction de la pression, le MECANISME de déshydratation de la weddellite dont la teneur maximum en eau est déterminée et permettent de construire le DIAGRAMME PRESSION-TEMPERATURE qui précise les zones de stabilité et de métastabilité des différentes phases et notamment le domaine de l'équilibre divariant entre l'eau non stoechiométrique et la phase vapeur.

1°) - Détermination du degré d'hydratation maximum de la weddellite

Un échantillon de weddellite, préparée par la méthode indiquée précédemment, et dont le degré d'hydratation dans les conditions ambiantes,

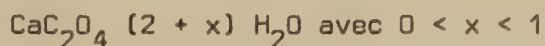
est compris entre 2,3 et 2,5 H₂O, est placé en thermobalance sous une pression de vapeur d'eau déterminée et maintenu à une température dépassant de 1 à 2°C seulement celle du point froid. La poudre microcristalline fixe rapidement de l'eau puis atteint une masse constante pour la composition correspondant à la formule CaC₂O₄ · 3 H₂O. Nous allons montrer dans ce qui suit, qu'une partie de cette eau présente les caractères d'une eau non stoechiométrique en ce sens qu'elle peut quitter ou réintégrer le cristal d'une FAÇON CONTINUE dans un certain domaine de pression et de température qui comprend notamment les conditions ambiantes. Ce fait permet d'expliquer la diversité des formules attribuées à ce polyhydrate (174), (177), (178), (180) dont la teneur en eau varie effectivement suivant le degré hygrométrique ou la température de l'air ambiant.

2°) - Etude de l'eau non stoechiométrique

a) - CARACTERES DES ECHANGES ENTRE LA PHASE GAZEUSE ET LE CRISTAL. Une mole d'eau par mole d'hydrate présente, comme le montrent les observations suivantes, les caractères d'une eau zéolitique ou d'adsorption.

Le départ ou la fixation de cette eau dans le cristal s'effectue en effet d'une manière réversible, sans présenter d'hystérèse, et sans entraîner de modification de la structure cristalline décelable par diffractométrie. De plus, les courbes isobares présentent pour diverses températures maintenues constantes, des paliers correspondant à des sels dont le degré d'hydratation peut prendre une valeur quelconque comprise entre 2 et 3, ce qui caractérise la divariance du système.

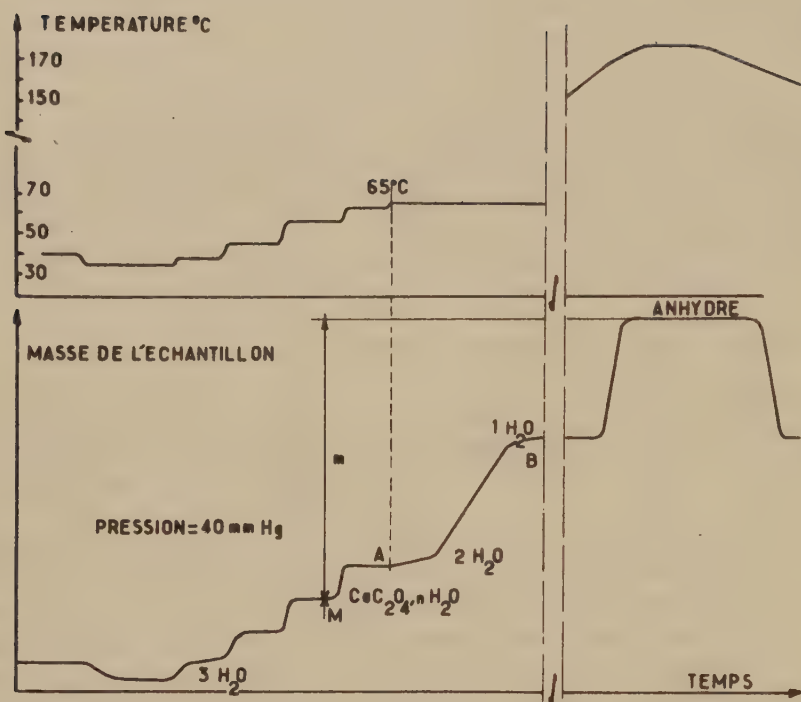
b) - TRACE DES COURBES ISOHYDRIQUES. Ce système divariant peut être représenté par le schéma suivant :



eau zéol. $\rightleftharpoons$ eau g.

ce qui implique de considérer l'eau zéolitique et la vapeur d'eau comme une seule et même phase.

Dans le domaine pression-température où existe ce système, nous avons tracé quelques courbes isohydriques en utilisant les isobares expérimentales, ce qui est valable lorsqu'on peut s'assurer de l'établissement de l'équilibre à une température donnée.



Une courbe isobare, enregistrée sous une pression de 40 mm de mercure, et la courbe de température correspondante sont représentées figure 26.

On remarque tout d'abord l'augmentation de la teneur en eau de la weddellite qui se poursuit jusqu'à 3 H₂O par mole d'oxalate lorsque la température tend vers celle du point froid, puis la déshydratation réalisée en montée de température et qui donne lieu à une série de paliers successifs dans le domaine du système divariant.

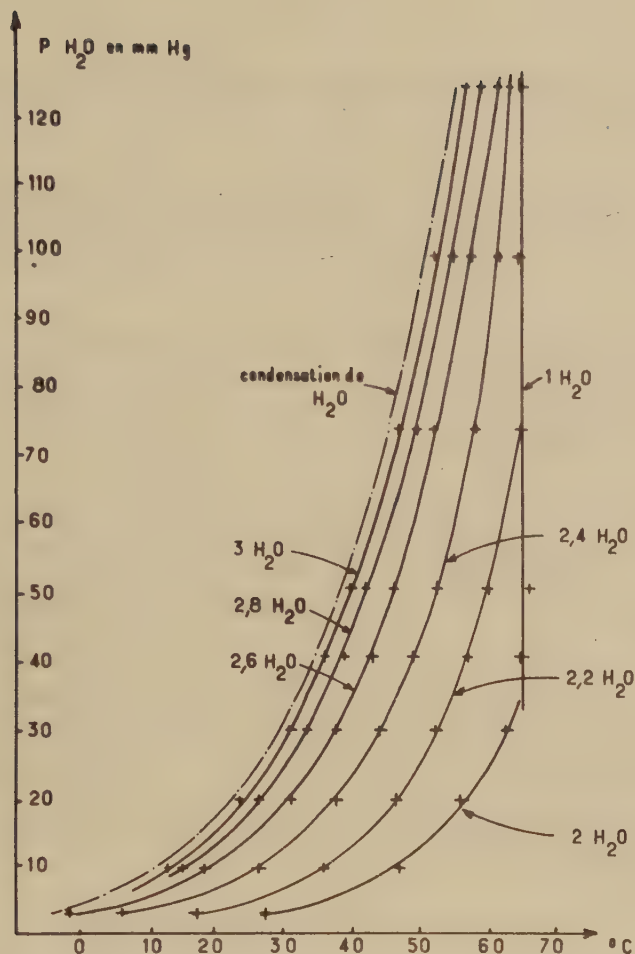
Figure 26 : Courbe isobare sous $P_{H_2O} = 40 \text{ mm Hg}$

Le degré d'hydratation $n = 2 + x$ peut être déterminé pour un hydrate quelconque non stoechiométrique dont l'état d'équilibre est révélé par la présence d'un palier.

L'étalonnage préalable de la balance et la connaissance exacte de la masse de l'échantillon initial permettent de déterminer les valeurs M et m représentant respectivement la masse de l'échantillon au degré d'hydratation $n \text{ H}_2\text{O}$ et celle de l'eau qu'il contient.

La valeur n est tirée du rapport :

$$\frac{m}{M} = \frac{n \text{ H}_2\text{O}}{\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n \text{ H}_2\text{O}}$$



De l'ensemble des courbes $n = f(t)$ ainsi obtenues et tracées pour diverses pressions, nous avons déduit quelques isostères représentées figure 27. Elles présentent la particularité d'être interrompues à la température d'environ 65°C, particularité sur laquelle nous reviendrons au paragraphe suivant. Les transformées logarithmiques de ces courbes constituent un faisceau de droites dont les équations :

$\log p = \frac{A}{T} + B$ et les valeurs des grandeurs thermodynamiques normales ΔH_{298} et ΔS°_{298} , rapportées à une molécule d'eau, qui s'en déduisent, sont groupées dans le tableau 9.

Figure 27 : Famille d'isostères répondant aux formules $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (2 + x) \text{H}_2\text{O}$

TABEAU 9

Valeur de n dans la formule $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	$\log p_{\text{mm Hg}}$	ΔH_{298} kcal/mole	ΔS°_{298} cal/mole/°C
3	$-\frac{2340}{T} + 9,16$	10,7	28,7
2,8	$-\frac{2340}{T} + 9,19$	10,7	28,8
2,6	$-\frac{2424}{T} + 9,32$	11,1	29,4
2,4	$-\frac{2750}{T} + 10,21$	12,6	33,5
2,2	$-\frac{2959}{T} + 10,57$	13,5	35
2	$-\frac{3055}{T} + 10,57$	14	35

3°) - Mécanisme de la thermolyse de la weddellite en montée de température.

L'étude de la thermolyse de la weddellite met en évidence suivant la valeur de la pression de vapeur d'eau, deux mécanismes de déshydratation que nous résumons avant de décrire plus en détail les observations expérimentales.

AUX PRESSIONS SUPERIEURES A ENVIRON 30 MM DE MERCURE, la weddellite perd son eau non stoechiométrique et l'on observe que les paliers isothermes ne peuvent être obtenus au-dessus de 65°C. A cette perte d'eau, succède l'apparition de la PHASE MONOHYDRATEE puis de l'anhydre.

AUX FAIBLES PRESSIONS, les paliers isothermes sont bien obtenus jusqu'au dihydrate mais si l'on poursuit la montée linéaire de température qui fut réduite dans notre cas à 4°C/heure, on observe une perte d'eau continue jusqu'à l'anhydre SANS TOUTEFOIS QUE LA STRUCTURE DU MONOHYDRATE SE SOIT MANIFESTEE.

Ce dernier résultat semble expliquer que certains auteurs (162, 167, 169) aient cru distinguer deux sortes de weddellite qui, bien qu'ayant la même structure, se déshydrateraient en donnant ou non le monohydrate.

A) - MECANISME OBSERVE POUR DES PRESSIONS DE VAPEUR D'EAU SUPERIEURES A ENVIRON 30 MM DE MERCURE.

Etude thermogravimétrique

L'isobare de la figure 26 est le type de celles enregistrées dans ce domaine de pressions. Elle montre que les paliers dont chacun met en évidence l'existence d'un hydrate non stoechiométrique ne sont obtenus que jusqu'à 65°C. Lorsque cette température est atteinte et maintenue constante, la déshydratation se poursuit néanmoins jusqu'au monohydrate. C'est ce que montre la fraction de courbe cinétique AB où seul un changement de pente signale le début de déshydratation du dihydrate.

Ce comportement particulier entraîne la disparition progressive des plus bas degrés d'hydratation de la weddellite au fur et à mesure que la pression de vapeur d'eau s'élève. Comme le montre la figure 27, les isothermes viennent successivement buter sur la verticale d'abscisse 65°C, ce qui permet de penser que la weddellite ne peut exister aux pressions élevées de vapeur d'eau.

A droite de cette verticale, s'étend le domaine de stabilité du monohydrate dont la déshydratation s'effectue dans les conditions déjà indiquées.

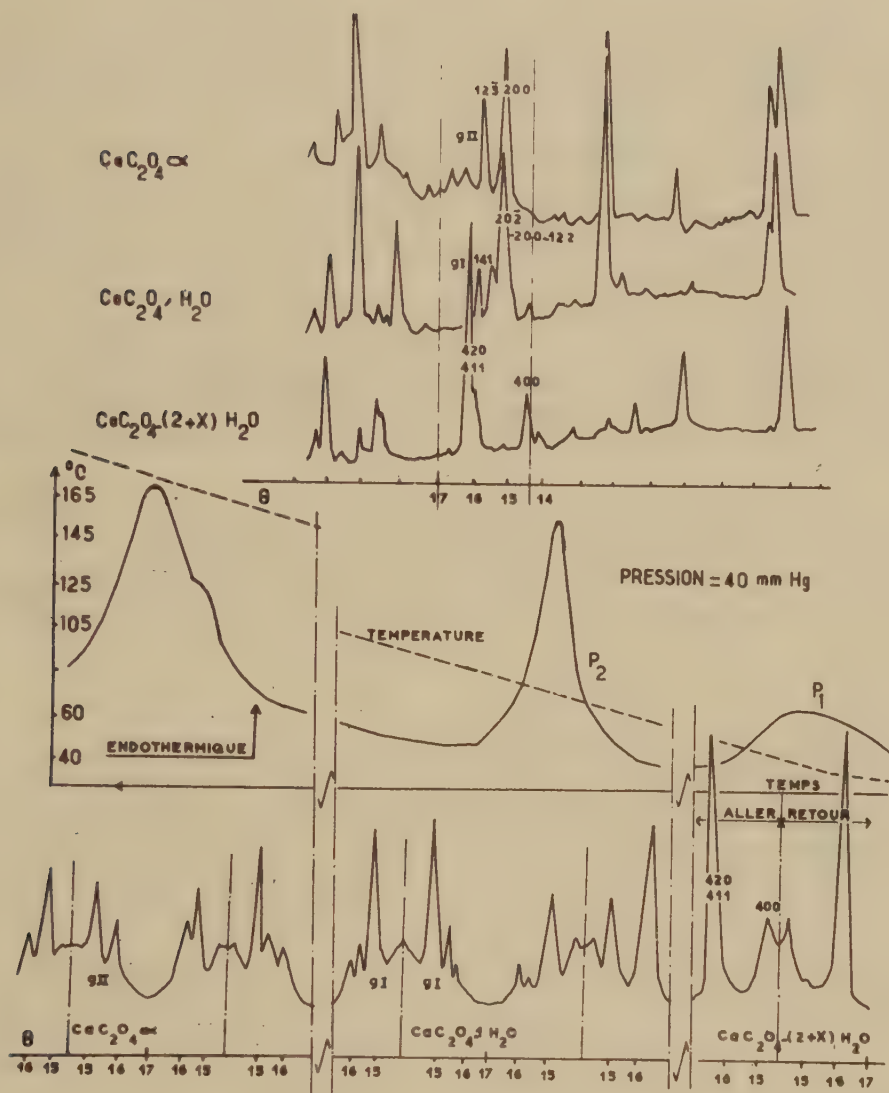


Figure 28 : Diffractogramme-balayage sur $\text{CaC}_2\text{O}_4 (2 + x) \text{H}_2\text{O}$, pour $P_{\text{H}_2\text{O}} = 40 \text{ mm de Hg}$.

Les diffractogrammes-balayages réalisés entre $14^{\circ}30'$ et 17° sont du type de celui représenté figure 28, et obtenus pour une pression de vapeur d'eau de 40 mm de mercure. Ils permettent les observations suivantes :

- Le départ de l'eau zéolitique signalé par le pic ATD étalé P_1 n'entraîne pas de modification du réseau de la weddellite.

- A 65°C, a lieu la transformation du réseau de la weddellite en celui de l'oxalate de calcium monohydraté. Ce changement de structure qui accompagne le départ d'une molécule d'eau donne naissance au pic P_2 .

- Enfin, l'oxalate de calcium monohydraté conduit à la forme anhydre α , aux températures indiquées par la courbe d'équilibre déterminée à propos de l'étude du monohydrate.

B) - ETUDE DE LA THERMOLYSE EFFECTUEE A DES PRESSIONS $p_{H_2O} < 15$ mm Hg.

a) - *Thermogravimétrie*. Les courbes isobares qui traversent, du tri au dihydrate, le domaine de divariance, présentent les mêmes caractéristiques que celles énoncées précédemment ; mais, à partir de $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$, la déshydratation obtenue en montée de température dont la vitesse fut réduite jusqu'à 4°C/heure ne conduit plus maintenant à l'oxalate monohydraté, elle se poursuit de façon continue jusqu'à l'anhydre, les isobares ont toutefois une forme sigmoïde et présentent un point d'inflexion pour un degré d'hydratation d'ailleurs mal défini, situé entre 1,3 et 1,7 H_2O .

b) - *Analyse par diffraction des rayons X*. La figure 29 montre un diffractogramme-balayage enregistré sous vide dynamique.

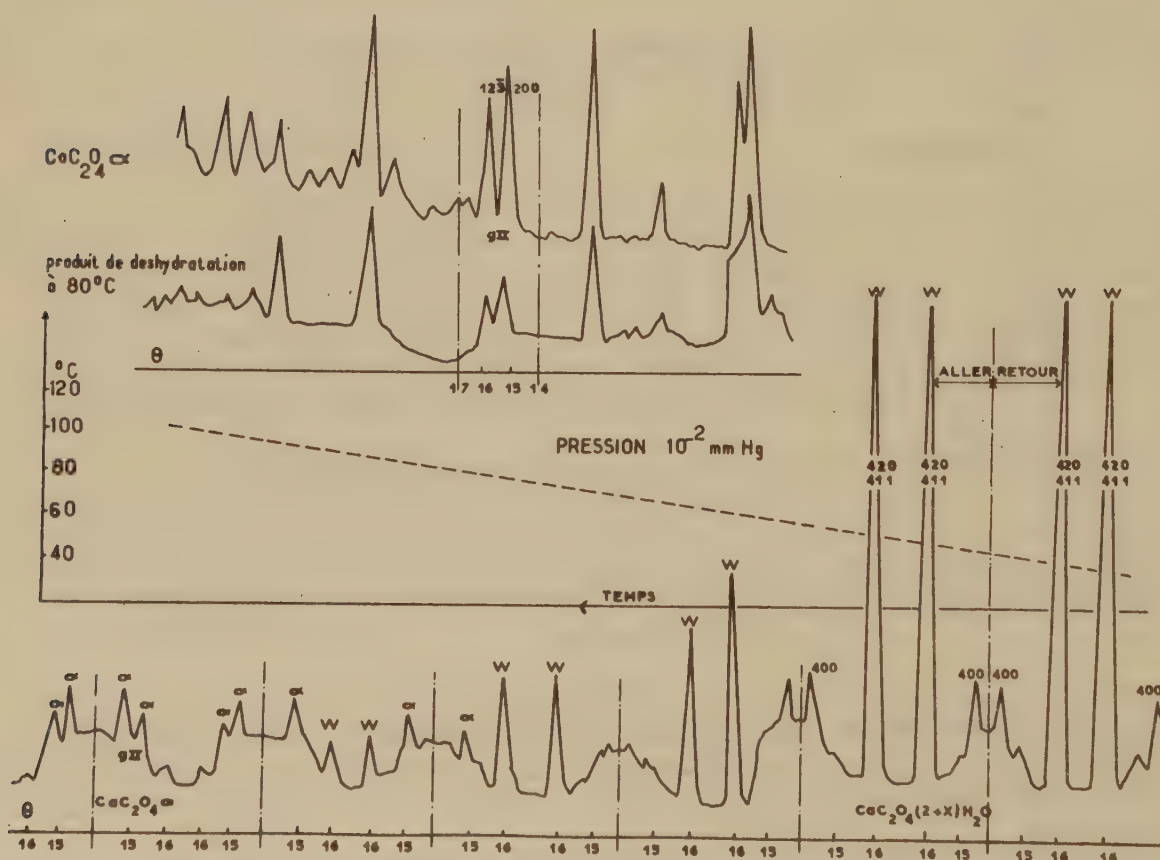


Figure : 29

Il est semblable à tous ceux effectués sous une pression de vapeur d'eau inférieure à 15 mm de mercure.

Confirmant les résultats de l'analyse thermogravimétrique, ces diffractogrammes montrent que le groupe de raies caractérisant le réseau du monohydrate n'apparaît pas. En effet, les raies du spectre de la weddellite, bien que diminuant considérablement d'intensité conservent leur position jusqu'à l'apparition des raies qui caractérisent la variété α de l'anhydre. Dans le domaine des pressions considérées, cette transformation a lieu sensiblement le long de la courbe de déshydratation du monohydrate.

C) - POUR DES PRESSIONS COMPRISES ENTRE 15 ET 30 MM DE MERCURE,

La déshydratation de la weddellite conduit à des phénomènes moins nets et peu reproductibles où la phase monohydratée apparaît parfois avec un retard important.

L'ensemble de ces phénomènes conduisant, en montée de température, à deux mécanismes différents, semble dû au fait que la vitesse de déshydratation diminue progressivement lorsque la pression de vapeur est abaissée.

Aux fortes pressions, la perte d'eau conduisant de la weddellite au monohydrate s'effectue rapidement, entraînant simultanément la transformation du réseau puis cette vitesse diminue progressivement et aux faibles pressions, le départ de l'eau est suffisamment lent pour laisser en place le réseau de la weddellite dont l'intensité des raies diminue mais qui se conserve néanmoins jusqu'à l'anhydre.

Le fait que l'augmentation de la pression de vapeur d'eau accélère la déshydratation est parfaitement mis en évidence si l'on se déplace le long de l'isotherme AB de la figure 30.

Cette augmentation de pression conduit à une déshydratation rapide du sel qui passe de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (1 + x) \text{H}_2\text{O}$ au monohydrate.

4°) - Diagramme pression-température

Le diagramme de la figure 30 montre les domaines de stabilité et de métastabilité des différentes phases.

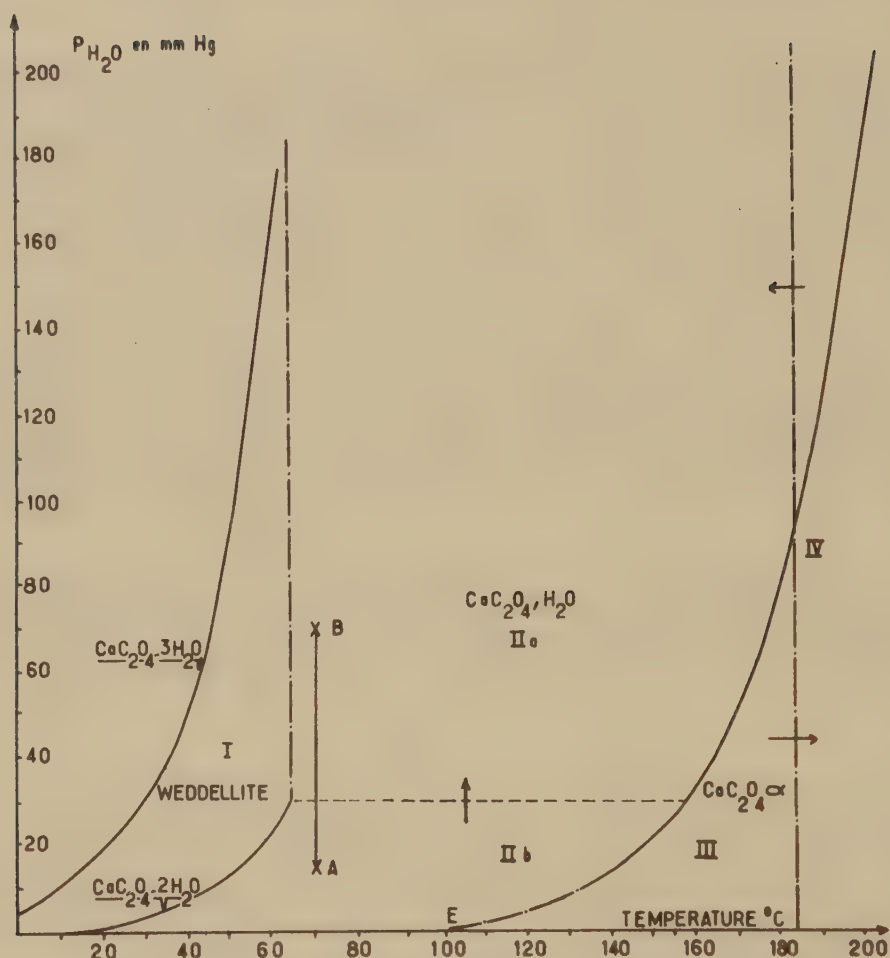


Figure 30 : Diagramme pression-température de la weddellite, de l'oxalate de calcium monohydraté et des phases anhydres.

La zone I, domaine de métastabilité de la weddellite, est limitée par l'isostère du trihydrate et celle du dihydrate que prolonge la droite d'abscisse 65°C. Cette dernière droite, le long de laquelle une autocatalyse de la réaction semble avoir lieu, n'est pas une courbe d'équilibre puisque la transformation du monohydrate en weddellite n'a jamais été constatée. Il en est de même de la portion d'isostère correspondant au dihydrate.

Dans le domaine II b, on observe le réseau de la weddellite mais cette région du diagramme ne peut toutefois pas être considérée comme une zone de métastabilité de ce minéral, car la formule de l'oxalate dans cette zone n'est pas celle de la weddellite, $CaC_2O_4 \cdot (2 + x) H_2O$, son degré d'hydratation étant inférieur à 2, bien que la structure de ce sel soit conservée comme nous l'avons vu précédemment.

L'aire II b ainsi que l'aire II a représentent en fait le domaine de stabilité du monohydrate. Il est en effet possible d'obtenir la phase monohydratée dans la zone II b si l'on y maintient l'échantillon un temps suffisamment long, de l'ordre de plusieurs jours.

Enfin, les domaines III et IV sont comme nous l'avons vu précédemment, les domaines où les phases anhydres α et β sont observées.

III OXALATE DE CALCIUM TRIHYDRATE MONOCLINIQUE

PREPARATION ET IDENTIFICATION

Ce sel, signalé dans la littérature sous le nom d'hydrate D, fut obtenu par précipitation à pH = 1,30 en mélangeant des solutions d'acide oxalique et de chlorure de calcium (167). Il cristallise dans le système monoclinique sous la forme de parallélépipèdes à sommets tronqués dont la description fut donnée par G. HAMMARSTEN (139). Les différents dosages chimiques et thermogravimétriques que nous avons effectués conduisent à la formule $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Les valeurs des espacements relatifs d_{hkl} , tirées du diagramme Debye-Scherrer de cet oxalate et rassemblés dans le tableau 10 confirment celles trouvées dans la littérature.

TABLEAU 10

Valeurs numériques des espacements d_{hkl} et intensités relatives à la phase $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ monoclinique

I/I_o	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I/I_o	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$
80	6.70	14	2.37
60	5.50	1	2.34
80	5.29	16	2.301
13	4.99	32	2.225
6	4.78	40	2.204
1	4.03	20	2.182
1	3.76	2	2.096
3	3.62	2	1.944
30	3.57	5	1.918
16	3.42	12	1.893
100	3.34	28	1.852
10	3.24	233	1.822
32	2.84	18	1.838
30	2.74	26	1.789
45	2.64		
30	2.56		
90	2.46		
1	2.39		

ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE ET ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Les courbes isobares enregistrées sous différentes pressions de vapeur d'eau présentent deux paliers très nets, l'un correspondant à la formation du monohydrate par perte de deux molécules d'eau, l'autre à l'oxalate anhydre.

La transformation du trihydrate en monohydrate étudiée pour des pressions de vapeur d'eau allant jusqu'à 150 mm de mercure est irréversible et a lieu suivant la courbe AB représentée sur le diagramme de la figure 31. Cette courbe est le lieu des points dont les coordonnées pression-température sont données dans le tableau 11

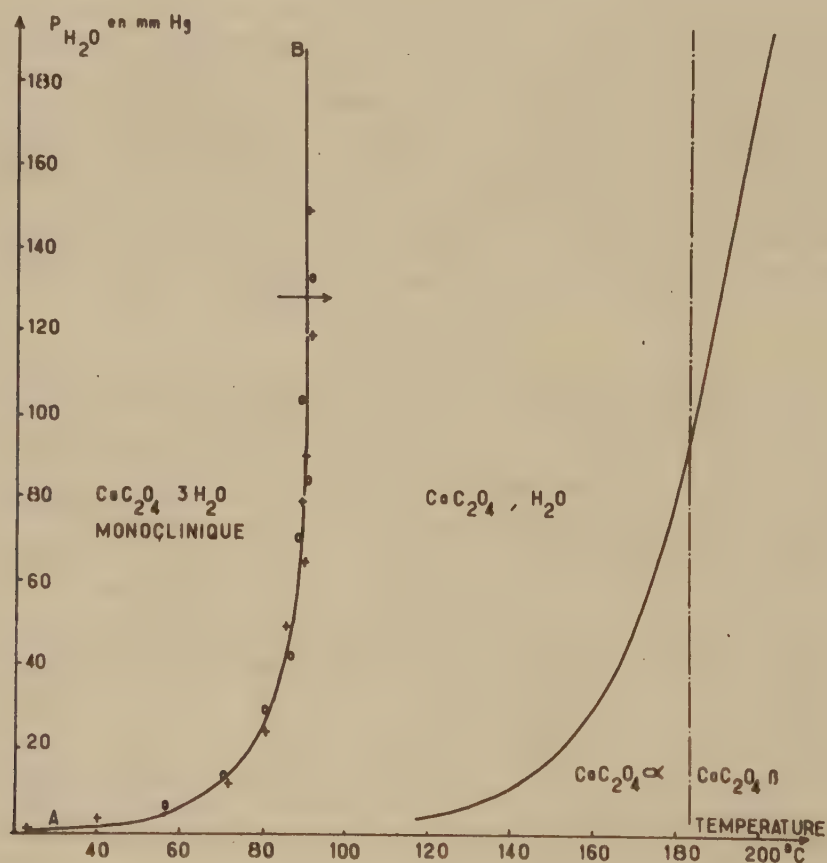


Figure 31 : Diagramme pression-température de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, monoclinique des phases monohydratées et anhydres

- + valeurs obtenues par diffractométrie X associée à l'ATD.
- o valeurs obtenues par thermogravimétrie.

TABLEAU 11

Tensions de déshydratation de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ monoclinique

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (mm-Hg)	t (°C)
10^{-2}	20
5	40
13	72,5
25	80
50	84,5
62,5	89
79,5	89,5
90,3	90
120	91,5
150	90

Cette courbe qui doit être vue comme la limite du domaine de métastabilité du trihydrate semble avoir une pente infinie à partir d'une pression de vapeur d'eau d'environ 60 mm de mercure, la déshydratation semblant alors se produire sur une isotherme ayant pour abscisse 90°C.

Nous ne décrivons pas la déshydratation du monohydrate obtenu par thermolyse de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ car elle est exactement identique à celle observée lorsque ce monohydrate est préparé par précipitation en milieu aqueux. Le diagramme pression-température de la figure 31 groupe l'ensemble des résultats trouvés et précise les domaines d'existence des différentes phases observées.

Les résultats obtenus par analyse thermique différentielle confirment parfaitement les précédents : un pic endothermique accompagne la perte des deux molécules d'eau du trihydrate et les températures de début du pic enthalpique, pour les différentes pressions réalisées, fournissent des points expérimentaux qui se situent sur la courbe de déshydratation trouvée par thermogravimétrie. Comme précédemment, la déshydratation de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ provenant du trihydrate monoclinique s'effectue dans les conditions déjà signalées à propos de l'étude du monohydrate.

CHAPITRE IV

OXALATES DE STRONTIUM

BIBLIOGRAPHIE

Les deux hydrates connus de l'oxalate de strontium n'existent pas à l'état naturel ; c'est peut-être la raison pour laquelle, bien que synthétisé depuis plus d'un siècle, ils suscitèrent beaucoup moins de recherches que les divers oxalates de calcium.

L'OXALATE DE STRONTIUM MONOHYDRATE, préparé par BERARD, THOMSON et VAUQUELIN (185) à partir de solutions d'acide oxalique et de chlorure de strontium, se présente d'après BRUHNS (184) sous forme d'agrégats de cristaux à faciès monoclinique dont les rapports cristallographiques et l'angle β ont été déterminés par W. KLASSENS et collaborateurs (176).

La thermolyse de l'oxalate de strontium monohydraté, étudiée en thermogravimétrie, sous la pression atmosphérique, par différents auteurs (157, 160, 161, 186, 187, 188), conduit par perte d'une molécule d'eau à l'oxalate de strontium anhydre. L'examen de ces travaux révèle une dispersion importante des valeurs de la température relative à cette déshydratation.

L'OXALATE DE STRONTIUM POLYHYDRATE, préparé par G. BRUHNS (184) répondrait, selon cet auteur, à la formule $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; ce résultat est confirmé par B.V. STRIZHKOV et collaborateurs (165). Toutefois, les travaux plus anciens de A. SOUCHAY et collaborateurs (189) et ceux plus récents de W.A. KLASSENS (176) fixent le degré d'hydratation à $2,5 \text{H}_2\text{O}$, dont $0,5 \text{H}_2\text{O}$ par mole de sel serait de nature zéolitique (188).

Ce polyhydrate cristallise dans le système quadratique. D'après C. STERLING (190), le groupe spatial serait $I 4/m$ et les paramètres absolus de la maille

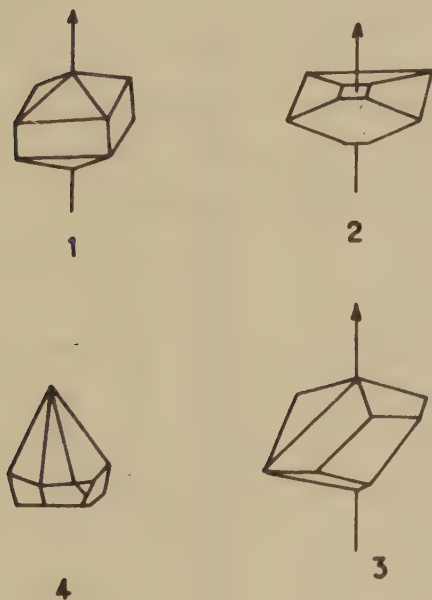
$$a = 12,82 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad c = 7,50 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

D'après L. WALTER-LEVY (188), la thermolyse de l'oxalate de strontium polyhydraté entraîne successivement le départ de l'eau zéolitique puis d'une molécule d'eau de structure et conduit à la phase monohydratée. Celle-ci, par perte de la seconde molécule d'eau fournit l'oxalate anhydre.

SYNTHESE DES OXALATES DE STRONTIUM

Nous avons utilisé l'oxalate de strontium monohydraté fourni par The British Drug Houses L.T.D.

L'oxalate de strontium polyhydraté a été préparé par la méthode de diffusion lente décrite par W.A. KLASSENS et collaborateurs (176) selon laquelle les solutions aqueuses d'acide oxalique (10 g dans 250 cm³ de solution) et de nitrate de strontium (15 g dans 200 cm³), placées dans des béchers concentriques sont mises en contact par l'intermédiaire d'eau distillée s'écoulant à travers un capillaire. Au bout d'une dizaine de jours, apparaissent des cristaux attachés aux parois du récipient. Ils sont lavés, essorés, et séchés. Les divers faciès qu'ils présentent sont montrés figure 32.



Toutes les formes observées appartiennent au système quadratique et dérivent du prisme bipyramidé (R 1) ou de la bipyramide (par des troncatures parallèles à l'axe 4 dont une, très développée, constitue une face d'attachement (R 2 et 3)). On rencontre également, mais très rarement, une forme R 4 dans laquelle, en plus de la troncature par une face d'attachement et de l'extinction complète du prisme, il reste une facette non reproduite par symétrie.

Les diagrammes Debye-Scherrer réalisés avec ces divers cristaux sont absolument identiques.

Figure 32 : Formes cristallines particulières à $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - IDENTIFICATION DES DIFFERENTES PHASES OBSERVEES PAR DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X.

Les valeurs des espacements relatifs à l'oxalate de strontium polyhydraté sont tirées de diagrammes de poudre obtenus avec le rayonnement K_{α} du cuivre et groupés dans le tableau 12. Les indexations des familles de plans réticulaires correspondants furent obtenues en utilisant les paramètres donnés par C. STERLING (190).

TABLEAU 12
OXALATE DE STRONTIUM DIHYDRATE



$$a = 12,82 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$c = 7,50 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$Z = 8$$

I	d_{obs}	d_{calc}	h k l
90	6.40	6.410	200
80	4.56	4.554	211
10	4.04	4.054	310
20	3.76	3.750	002
40	3.23	(3.2365	(202
		3.2125	321
100	2.87	2.872	411
20	2.509	2.514	510
10	2.472	2.4535	103
20	2.424	2.426	501-431
10	2.357	2.3525	332
50	2.296	2.291	213
40	2.194	2.198	530
5	2.0785	2.0881	512
50	2.0235	(2.030	(611
		2.027	620
60	1.949	1.948	413
40	1.886	1.875	004

Les paramètres absolus de la maille de l'oxalate de strontium monohydraté monoclinique sont les suivants :

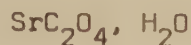
$$a = 6,45 \text{ \AA} \quad b = 7,50 \text{ \AA} \quad c = 10,24 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \beta = 105^{\circ}30'$$

Ils furent déterminés par R. HOCART (182) par la méthode du cristal tournant. Le tableau 13 groupe les valeurs numériques des distances interréticulaires $d_{h k l}$ et les indexations correspondantes.

La densité de cet oxalate mesurée par immersion sous vide fut trouvée égale à 2,679, valeur qui conduit à $Z = 4$ molécules par maille période.

TABLEAU 13

OXALATE DE STRONTIUM MONOHYDRATE



$$a = 6,45 \text{ \AA}$$

$$b = 7,50 \text{ \AA}$$

$$c = 10,24 \text{ \AA}$$

$$\beta = 105^\circ 30' \quad Z = 4$$

I	d_{obs}	d_{calc}	h k l
100	6.10	6.04	10 $\bar{1}$
2	4.90	4.93	002
2	4.72	4.72	101
90	3.76	3.75	020
5	3.32	3.294	10 $\bar{3}$
80	3.04	3.02	20 $\bar{2}$
5	2.94	2.936	12 $\bar{1}$
5	2.88	2.96	21 $\bar{1}$
5	2.88	2.87	210
10	2.63	2.63	103
2	2.59	2.59	211
10	2.53	2.54-2.536	10 $\bar{4}$ -122
10	2.485	2.49-2.474	21 $\bar{3}$ -12 $\bar{3}$
25	2.40	2.40-2.39	11 $\bar{4}$ -220
25	2.36	2.36	20 $\bar{2}$
25	2.26	2.25	20 $\bar{4}$
5	2.15	2.152-2.154	21 $\bar{4}$ -123
40	2.08	2.061	024
60	2.03	2.03	114

Le tableau 14 groupe les valeurs numériques des espacements relatifs $d_{h k l}$, obtenus à partir de diagrammes de poudres de l'oxalate de strontium anhydre préparé par thermolyse du sel monohydraté ainsi que les indexations des familles de plans correspondants. L'absence de monocristaux n'a pas rendu possible la détermination directe des paramètres de la maille, cependant, il nous paraît plausible d'attribuer à ce sel un réseau

quadratique ou pseudo-quadratique. En effet, bien qu'une symétrie inférieure ne soit pas exclue, les paramètres approchés suivants ont été obtenus d'une manière satisfaisante au moyen des abaques de Bunn :

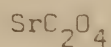
$$a = 12,29 \text{ \AA}$$

$$c = 5,01 \text{ \AA}$$

La densité $d = 3,12$ déterminée par pycnométrie sous vide conduit à $Z = 8$ pour le nombre de molécules par maille période.

TABLEAU 14

OXALATE DE STRONTIUM ANHYDRE



$$a = 12,92 \text{ \AA}$$

$$c = 5,01 \text{ \AA}$$

$$Z = 8$$

I	d_{obs}	d_{calc}	h k l
70	4,63	4,637	101
80	4,10	4,096	300
100	3,64	3,701	211
95	3,16	3,170	301
20	2,98	2,981	410
40	2,81	2,818	321
40	2,605	2,619	401
40	2,418	2,410-2,409	510-421
15	2,290	2,283-2,278	520-212
40	2,252		
5	2,200	2,207	501-431
15	2,049	2,048	600
2	2,017	2,017-2,020	322-610
5	1,963		
10	1,910	1,917	412
10	1,866	1,873	611
8	1,826	1,831	630
8	1,714	1,720	631
5	1,556	1,557-1,559	223

Les diffractogrammes relatifs à ces 3 phases sont rassemblés figure 33.

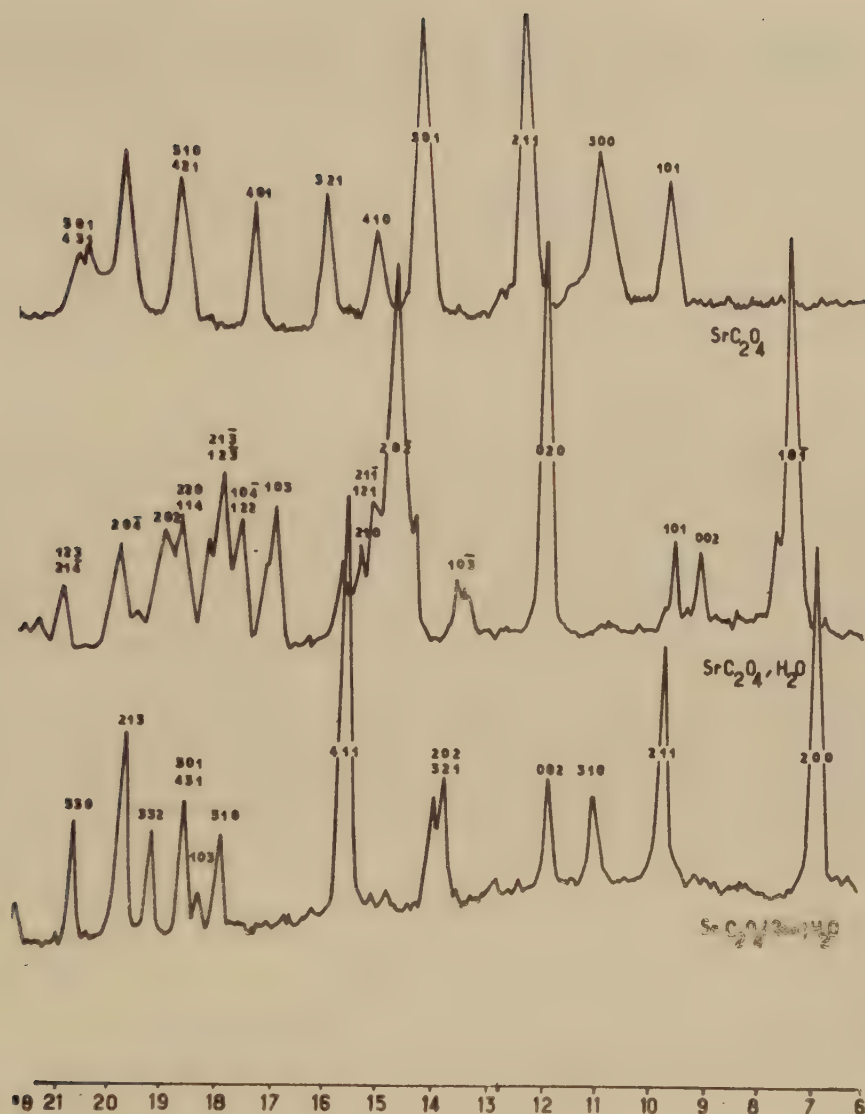


Figure 33 : Diffractogrammes relatifs aux 3 phases de l'oxalate de strontium.

II ETUDE DE LA DESHYDRATATION DE L'OXALATE DE STRONTIUM MONOHYDRATE

a) - Thermogravimétrie

Une série d'expériences a été réalisée en thermobalance sous différentes pressions de vapeur d'eau comprises entre 10^{-2} mm et 98 mm de mercure.

En montée linéaire de température, pour des vitesses de 10°C/h ,

toutes les isobares présentent un seul palier qui correspond à la perte d'une molécule d'eau par molécule de sel et atteste le passage direct de l'oxalate de strontium monohydraté à la forme anhydre sans qu'il fût mis en évidence de composés intermédiaires.

Toutefois, à la différence de l'oxalate de calcium monohydraté, la vitesse de déshydratation du sel de strontium correspondant est faible ; ainsi sous $p_{H_2O} = 15$ mm Hg, la déshydratation (en chauffage linéaire 10°C/h) qui commence à 108°C ne s'achève par le palier de l'anhydre qu'à 139°C .

b) - Réversibilité

La déshydratation de l'oxalate de strontium monohydraté correspond en fait à l'équilibre $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SrC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$; toutefois, la vitesse de réhydratation est très lente puisqu'on constate par thermogravimétrie que l'échantillon fixe moins de 4 % de la masse d'eau par mole de sel en dix heures.

Afin de mettre en évidence la réversibilité totale de la réaction, un échantillon d'oxalate de strontium anhydre fut placé dans un dessiccateur sous pression de vapeur d'eau contrôlée et régulièrement pesé. Au bout de quatorze jours, sa masse demeure constante comme le montre la figure 34 et l'hydrate correspond à la formule $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; cette formule est confirmée par un dosage chimique et une analyse diffractométrique.

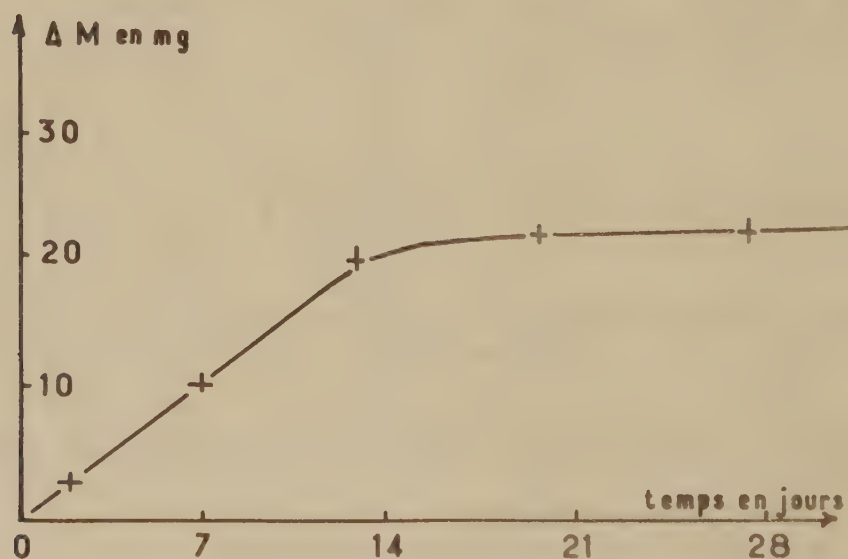


Figure 34 : Variation de masse d'un échantillon d'oxalate anhydre sous $p_{H_2O} = 17$ mm

L'oxalate de strontium monohydraté constitue bien la forme ultime, stable dans les conditions ambiantes, de la réhydratation de l'oxalate de strontium anhydre.

c) - Diagramme pression-température

L'étude en dessiccateur a confirmé la réversibilité de la réaction :



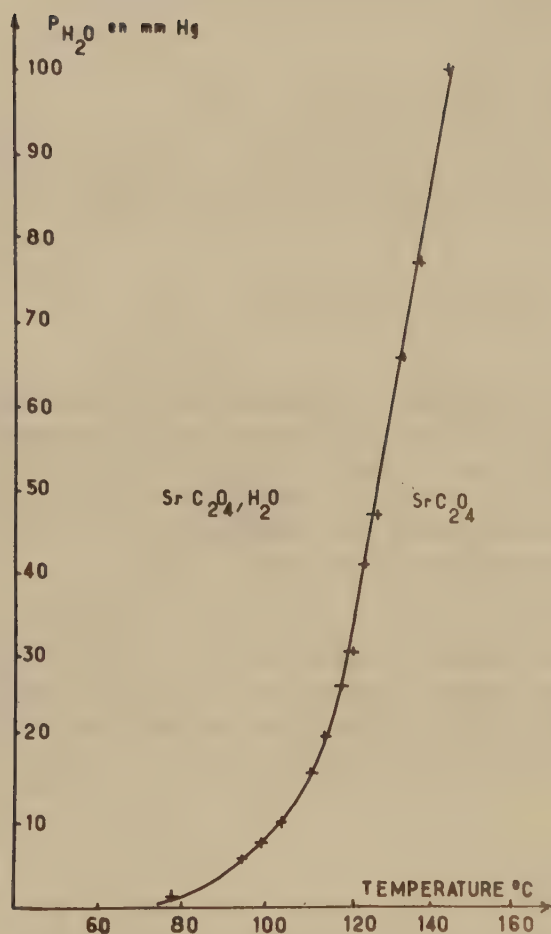
mais cette réversibilité est imparfaite à cause de l'extrême lenteur de la réhydratation. De ce fait, on ne peut affirmer que la courbe représentée figure 35 et tracée à partir des valeurs du tableau 15 soit une courbe d'équilibre, aussi la considérons-nous seulement comme la limite des domaines de stabilité des sels monohydraté et anhydre tels qu'ils apparaissent en montée linéaire de température d'environ 10°C/h.

On peut craindre que la faible vitesse de la réaction, au début de la déshydratation et le fait d'avoir opéré en montée de température aient produit un décalage du tracé de cette courbe vers la droite du diagramme pression-température. En fait, des vérifications effectuées en statique à des températures inférieures de 5°C à celles lues sur la courbe ont montré que ce décalage, s'il existe, est inférieur à cette valeur dans le domaine des pressions exploré.

TABLEAU 15

P mm Hg	t°C	P mm Hg	t°C
1.70	79	31.24	122
5.20	94	40.32	125
7.20	99.6	41.68	127
10	104	46.90	129
15.50	111	65.20	134
19.71	114	77	139
25.20	118	100	144

Valeurs expérimentales des pressions et températures de déshydratation de $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, déterminées par thermogravimétrie.



Notons toutefois que la transformée logarithmique de cette courbe expérimentale est une droite d'équation :

$$\log P_{\text{mm Hg}} = -\frac{4000}{T} + 11,6.$$

Nous donnerons, seulement à titre indicatif, les valeurs des grandeurs thermodynamiques qui y seraient attachées au cas où cette courbe traduirait l'équilibre entre la phase vapeur et les phases monohydratée et anhydre.

$$\Delta H_{298} = 18,29 \pm 1,5 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} = 39,88 \pm 5 \text{ cal.mole}^{-1} \text{ degré}^{-1}$$

Figure 35 : Diagramme pression-température relatif à la déshydratation de l'oxalate de strontium monohydraté.

d) - Etude diffractométrique de la thermolyse de $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

1°) - MISE EN EVIDENCE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X D'UNE SEULE FORME DE L'ANHYDRE.

Ayant précédemment mis en évidence deux variétés cristallines de

l'acide oxalique anhydre et de l'oxalate de calcium anhydre, nous avons attentivement recherché s'il n'existe pas également deux variétés polymorphiques de l'oxalate de strontium déshydraté. Pour cela, nous avons soumis le monohydrate placé dans l'enceinte chauffante à des paliers de température réalisés de 10 en 10°C dans tout le domaine de l'anhydre et pour chacun de ces paliers un diffractogramme fut enregistré de 5 à 30° θ . Ces expériences ne révélèrent l'existence que d'une seule forme anhydre. Sans exclure la possibilité de trouver ce sel sous une autre forme cristalline, le résultat de cette exploration montre que la thermolyse de l'hydrate sous pression de vapeur d'eau conduit systématiquement à la phase indexée dans le tableau 14 et qui demeure stable dans tout le domaine de l'anhydre.

2°) - ETUDE PAR COUPLAGE DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X.

Les diffractogrammes-balayages furent réalisés sous différentes pressions de vapeur d'eau dans le domaine angulaire compris entre 11°30' et 15° θ . Dans cette partie du spectre existent la raie intense du monohydrate correspondant au plan (020) et les raies intenses de l'anhydre correspondant aux plans (211) et (300).

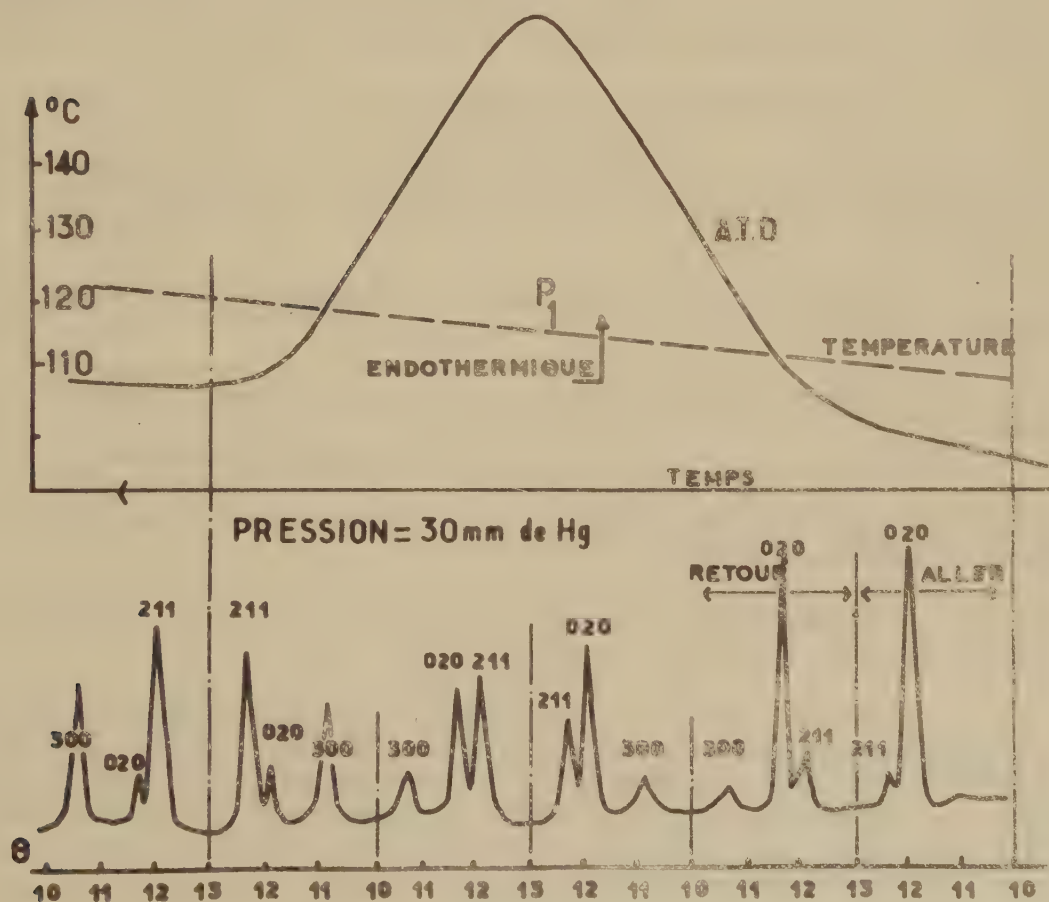


Figure 36 : Enregistrement ATD diffractométrie des rayons X de la transformation $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SrC}_2\text{O}_4$.

Les températures pour lesquelles apparaît la modification structurale sous les diverses pressions de vapeur d'eau réalisées sont en bon accord avec les valeurs trouvées par thermogravimétrie et qui correspondent au début du départ de l'eau du cristal. L'étude des enregistrements ATD-diffractométrie X, dont l'un effectué sous une pression de 30 mm de mercure et représenté figure 36, met en évidence les points suivants :

- le départ d'une molécule-gramme d'eau par mole de sel est signalé sur l'enregistrement ATD par UN SLUL PIC ENDOTHERMIQUE noté P_1 .

- les raies de l'anhydre apparaissent dès le début du pic ATD et leur intensité augmente progressivement alors que décroît celle des raies du monohydrate. La transformation se poursuit ainsi lentement durant tout l'enregistrement de l'effet thermique.

Rappelons que l'application de cette même méthode expérimentale à l'étude de la thermolyse de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ conduit à des observations différentes : deux pics ATD furent en effet observés, le premier coïncidant avec la transformation brusque mais modérée de la structure du monohydrate en anhydre, le second avec l'évaporation de l'eau à la surface des cristallites.

e) - Mécanisme de la déshydratation

Les trois méthodes d'investigation utilisées permettent de dégager les caractères suivants de la déshydratation de $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

- lenteur de la transformation cristalline de la phase monohydratée en phase anhydre.

- simultanéité de cette transformation et du départ de l'eau du cristal.

- remaniements importants de la structure signalée par les modifications en position et en intensité des raies des diffractogrammes des phases hydratée et anhydre.

- réversibilité imparfaite de la réaction due à la très faible vitesse de réhydratation.

Bien que l'étude cinétique de la déshydratation de l'oxalate de strontium ne soit pas encore effectuée, il semble, d'après les caractères énumérés précédemment, que nous ayons ici affaire à un processus de germination. Ce mécanisme distingue donc radicalement la déshydratation de cet hydrate de celle de l'oxalate de calcium monohydraté qui répond aux critères d'une transformation topotactique.

III ETUDE DE LA DESHYDRATATION DE L'OXALATE DE STRONTIUM POLYHYDRATE.

Après avoir déterminé le degré d'hydratation maximal de ce polyhydrate dont la valeur est encore discutée actuellement, nous montrerons que la déshydratation de ce sel en montée linéaire de température ne s'effectue pas selon un mécanisme unique mais présente divers processus suivant la valeur de la pression de vapeur d'eau qui est imposée à l'échantillon,

1°) - DETERMINATION DU DEGRE D'HYDRATATION MAXIMAL.

Comme ce fut déjà le cas pour la weddellite, nous avons montré que le degré d'hydratation maximal de l'oxalate de strontium n'est pas atteint dans les conditions ambiantes de température et de pression où sa valeur est comprise entre 2,32 et 2,43 H_2O . Un tel échantillon fut placé dans une thermobalance sous une pression de vapeur d'eau déterminée et maintenu à une température supérieure de 1 à 2°C à celle du "point froid". Les isobares obtenues sont du type de celle représentée figure 37. Chacune d'elles révèle une prise de poids rapide de l'échantillon puis présente un palier correspondant à un hydrate de formule $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

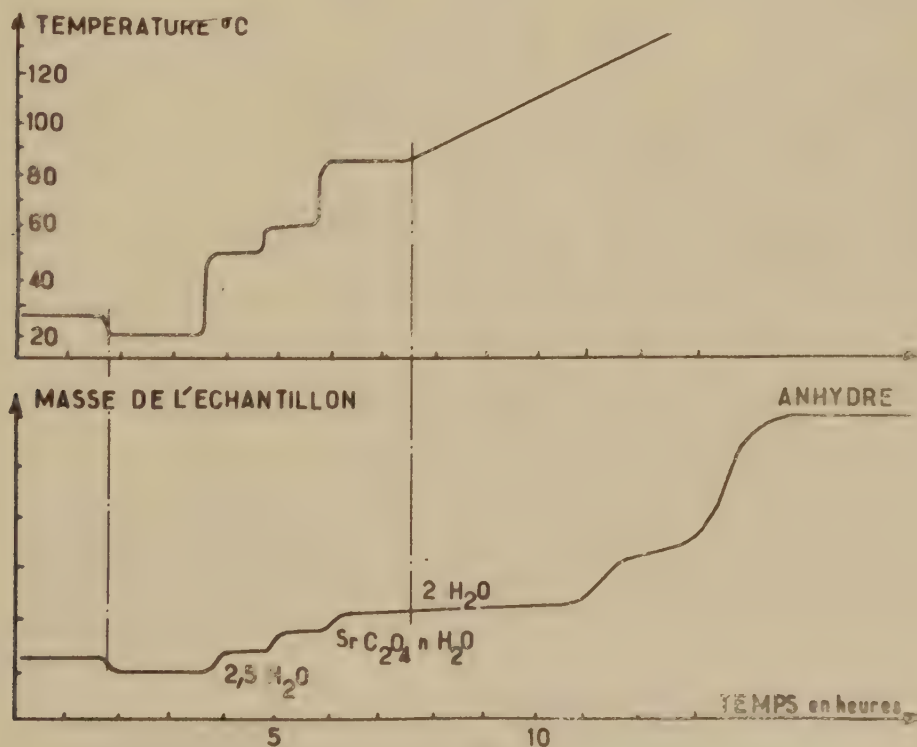


Figure 37 : Courbe de température et isobare correspondante.

Notons d'autre part que si différentes valeurs de la température sont successivement maintenues constantes, la courbe isobare se résout en une série de paliers dont chacun correspond à la formation d'un hydrate de formule $\text{SrC}_2\text{O}_4 (n) \text{H}_2\text{O}$ où n peut prendre toutes les valeurs entre 2 et 2,5.

Une demi-molécule d'eau par mole de sel peut donc quitter ou réintégrer le cristal d'une façon continue et présente, comme nous allons le voir, les caractères d'une eau non stoechiométrique que nous différencierons des deux molécules d'eau de constitution en écrivant $\text{SrC}_2\text{O}_4 (2 + x) \text{H}_2\text{O}$.

2°) - ETUDE DE L'EAU NON STOECHIMETRIQUE.

Une étude analogue à celle qui fut détaillée dans le chapitre consacré à la weddellite, nous a permis de tracer quelques isostères représentés figure 38.

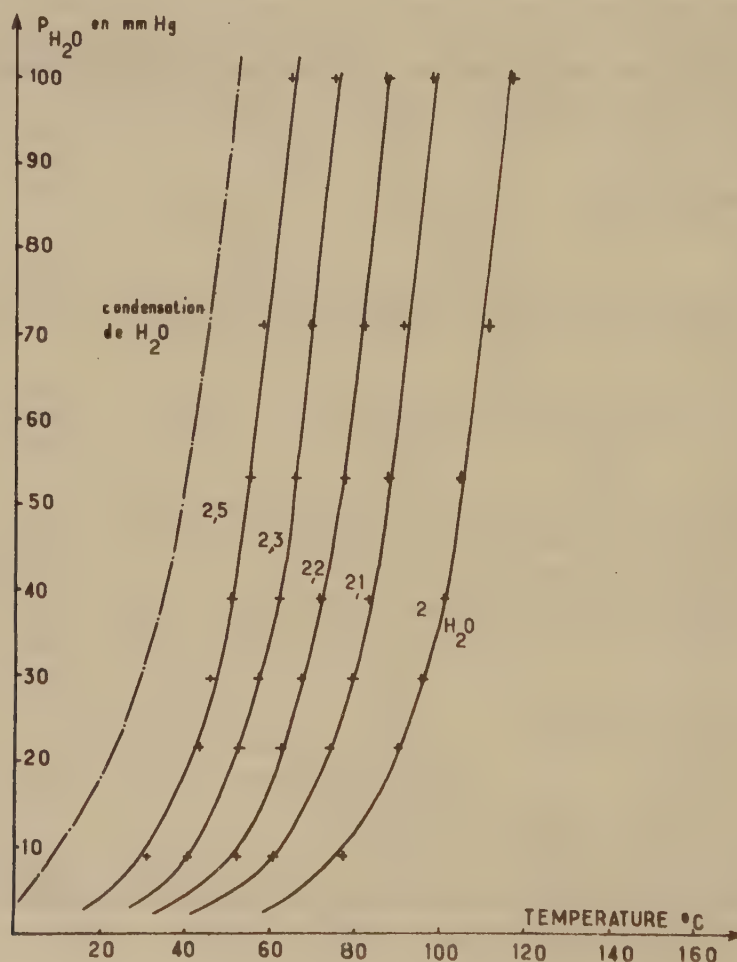


Figure 38 : Famille d'isostères répondant aux formules $\text{SrC}_2\text{O}_4 (2 + x) \text{H}_2\text{O}$

Les transformées logarithmiques de ces courbes forment une famille de droites dont les équations et les valeurs des grandeurs thermodynamiques de l'enthalpie et de l'entropie normales ΔH_{298} et ΔS°_{298} rapportées à une molécule d'eau, qui s'en déduisent, sont rassemblées dans le tableau 16.

TABEAU 16

Valeur de n dans la formule $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	$\text{Log } P_{\text{mm Hg}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$	ΔH_{298} Kcal/mole	ΔS°_{298} cal/mole/°C
2,5	$-\frac{2786}{T} + 10,16$	12,7	33,34
2,3	$-\frac{3035}{T} + 10,65$	13,88	35,58
2,2	$-\frac{3269}{T} + 11,10$	14,90	37,60
2,1	$-\frac{3469}{T} + 11,60$	15,86	38,80
2	$-\frac{3863}{T} + 11,93$	17,66	41,40

3°) - MECANISME DE LA THERMOLYSE DE $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot (2 + x) \text{H}_2\text{O}$ EN MONTEE LINÉAIRE DE TEMPERATURE SOUS PRESSION DE VAPEUR D'EAU CONTRÔLÉE

L'oxalate $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot (2 + x) \text{H}_2\text{O}$, porté à des températures linéairement croissantes en fonction du temps de 5 à 10°C/h, présente, après avoir perdu x mole d'eau non stoechiométrique, TROIS MECANISMES différents de déshydratation suivant la valeur de la pression de vapeur d'eau à laquelle le sel est soumis.

Avant d'exposer en détail nos observations expérimentales, nous résumerons ces mécanismes en indiquant les zones de pression correspondantes.

- de 10^{-2} à 40 mm de mercure, l'oxalate dihydraté PARAÎT donner naissance à un composé intermédiaire de degré d'hydratation voisin de 1,5 H_2O signalé par un pic ATD et un pseudo-palier sur la courbe isobare. Toute-

fois, le diffractogramme du polyhydrate est seul présent jusqu'à ce degré d'hydratation ; ensuite seulement apparaissent et se développent les raies de diffraction de la phase anhydre simultanément à un second pic ATD.

- entre 40 et 70 mm de mercure, le pseudo-palier des courbes isobares a disparu et la perte d'eau continue conduisant au palier de l'anhydre coïncide avec le développement d'un seul pic ATD et de la transformation structurale dihydrate-anhydre.

- au-dessus de 70 mm de mercure, le dihydrate donne l'oxalate de strontium monohydraté. Ce dernier sel se transforme ensuite en anhydre suivant la courbe d'équilibre pression - température qui fut déterminée précédemment.

A) - MECANISME OBSERVE POUR DES PRESSIONS INFERIEURES A 40 MM DE MERCURE.

a) - *Etude thermogravimétrique.*

Des isobares réalisées pour différentes pressions de vapeur d'eau inférieures à 40 mm de mercure sont représentées figure 39 (A) : après le départ de l'eau non stoechiométrique, les isobares signalent vers 120°C la perte d'une première fraction de l'eau de constitution et aboutissent à un pseudo-palier qui, sans être parfaitement horizontal, se maintient, aux faibles pressions, dans une zone étendue de température. Ce pseudo-palier qui correspond à un degré d'hydratation d'environ 1,5 H₂O est suivi, à partir de 145°C sous vide, du palier de l'oxalate anhydre produit par le départ en une fois de toute l'eau encore contenue dans l'échantillon. Cependant, à mesure qu'elle s'élève la pression de vapeur d'eau, le pseudo-palier devient de moins en moins marqué et disparaît complètement lorsque la valeur de la pression atteint 40 mm de mercure.

Les expériences conduites en thermobalance permettent de dégager certains caractères propres à ces 0,5 H₂O par mole de polyhydrate qui présentent un comportement particulier aux pressions inférieures à 40 mm de Hg.

IL NE S'AGIT PAS D'EAU ZEOLITIQUE. Un arrêt dans la montée de température au cours de la perte de masse ne provoque pas la formation d'un palier caractéristique d'un système divariant. La déshydratation se poursuit jusqu'au palier du sel anhydre.

LA REACTION RESTE REVERSIBLE jusqu'à ce que 0,5 H₂O par mole, ait quitté le cristal ; une descente de température provoque une reprise de masse.

Lorsque cette quantité d'eau a quitté le cristal, LA DESHYDRATATION SE POURSUIT JUSQU'A L'ANHYDRE même si l'on opère une descente de température.

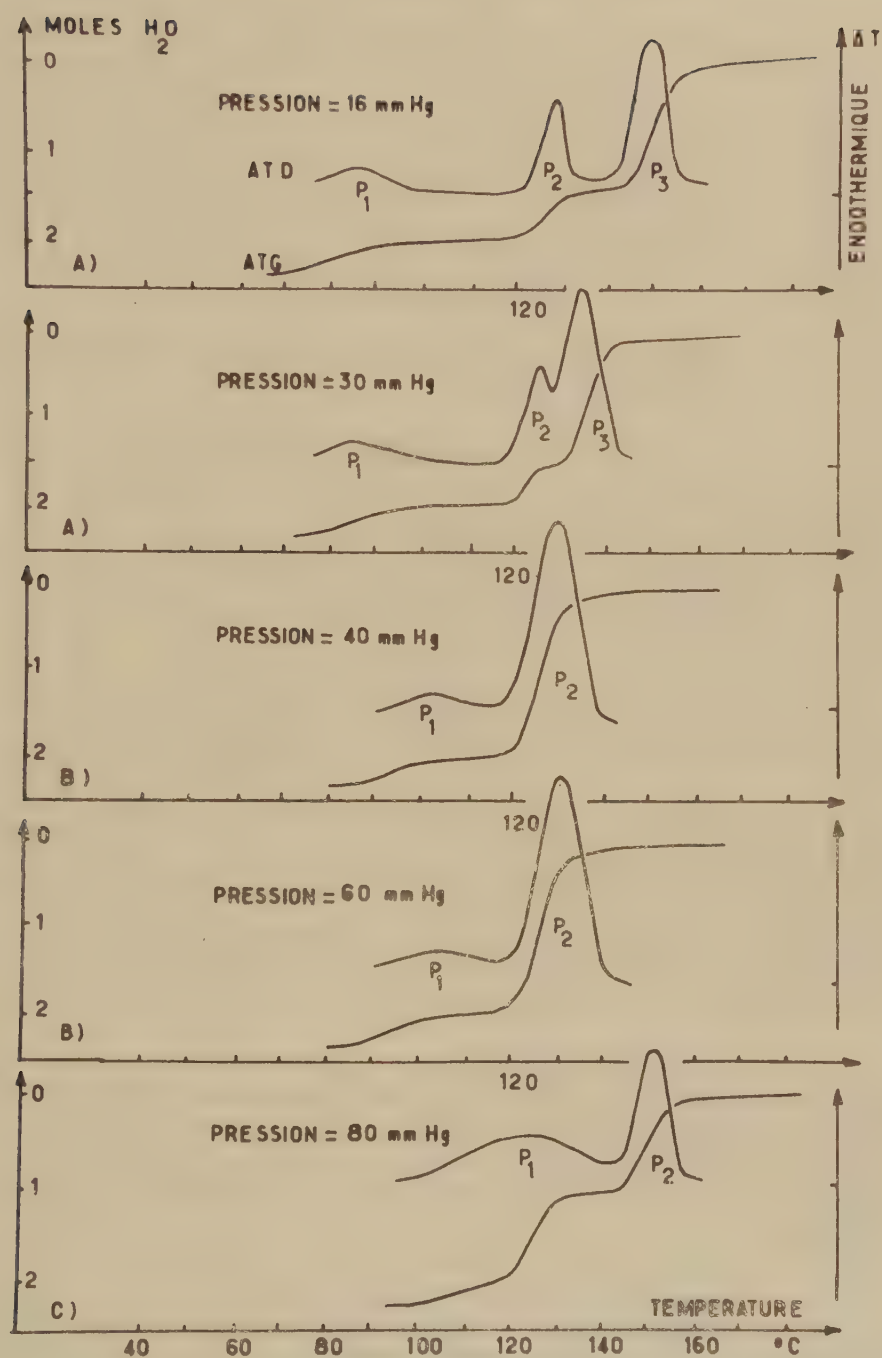


Figure 39 : Courbes isobares et courbes d'analyse thermique différentielle obtenues pour différentes pressions sur $\text{SrC}_2\text{O}_4 (2 + x) \text{H}_2\text{O}$.

b) - Analyse thermique différentielle.

Les expériences d'analyse thermique différentielle effectuées dans cette zone de pression de vapeur montrent, comme on peut le voir figure 39 (A) : le développement de deux pics enthalpiques p_2 et p_3 qui confirment les deux étapes du départ de l'eau de constitution observée par thermogravimétrie. Ces deux pics sont, aux plus faibles pressions, parfaitement distincts l'un de l'autre, puis, au fur et à mesure que l'on augmente la valeur de la pression, le second pic se rapproche du premier pour finalement se confondre avec lui, ce qui est réalisé dès 40 mm de mercure.

c) - Diffraction des rayons X couplée à l'analyse thermique différentielle.

L'étude par diffraction des rayons X associée à l'ATD, a été effectuée en montée linéaire de température, en balayant une zone angulaire comprise entre 13° et 16° . Dans ce domaine, se situent les raies d'intensité 40 et 100 du polyhydrate de strontium indexées (202) et (411), une raie d'intensité 80 de $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ indexée (202) et un motif de l'oxalate anhydre constitué par trois raies intenses indexées respectivement (301) (410) et (321).

Le diffractogramme-balayage représenté figure 40 a été enregistré sous une pression de 16 mm de Hg.

On remarque tout d'abord le départ de l'eau non stoechiométrique qui se traduit sur l'enregistrement ATD par un pic endothermique étalé noté P_1 . Ce départ se fait avec conservation du réseau du polyhydrate de strontium. A ce premier pic P_1 succède pour une température voisine de 120°C un deuxième effet endothermique important noté P_2 qui ne s'accompagne D'AUCUN CHANGEMENT STRUCTURAL, comme le montre la conservation jusqu'au top 17 des raies du polyhydrate correspondant aux plans (202) et (411).

Cet effet endothermique P_2 qui coïncide avec l'établissement du pseudo-palier du thermogramme correspond donc à l'élimination d'environ 0,5 mole d'eau par mole d'oxalate ; élimination qui ne correspond pas à une transformation partielle en monohydrate puisque, n'apparaît pas la raie intense de cette phase, indexée (202) et présente dans cette zone de balayage,

Après le départ de cette quantité d'eau, on remarque, avec une augmentation de la vitesse de déshydratation, le développement du pic enthalpique P_3 nettement détaché du précédent sur la figure 40 et dont la formation coïncide avec la mise en place du réseau de l'anhydre qui s'effectue du top 17 au top 20 où les raies de SrC_2O_4 voisinent avec celles du dihydrate dont les intensités diminuent rapidement puis s'annulent.

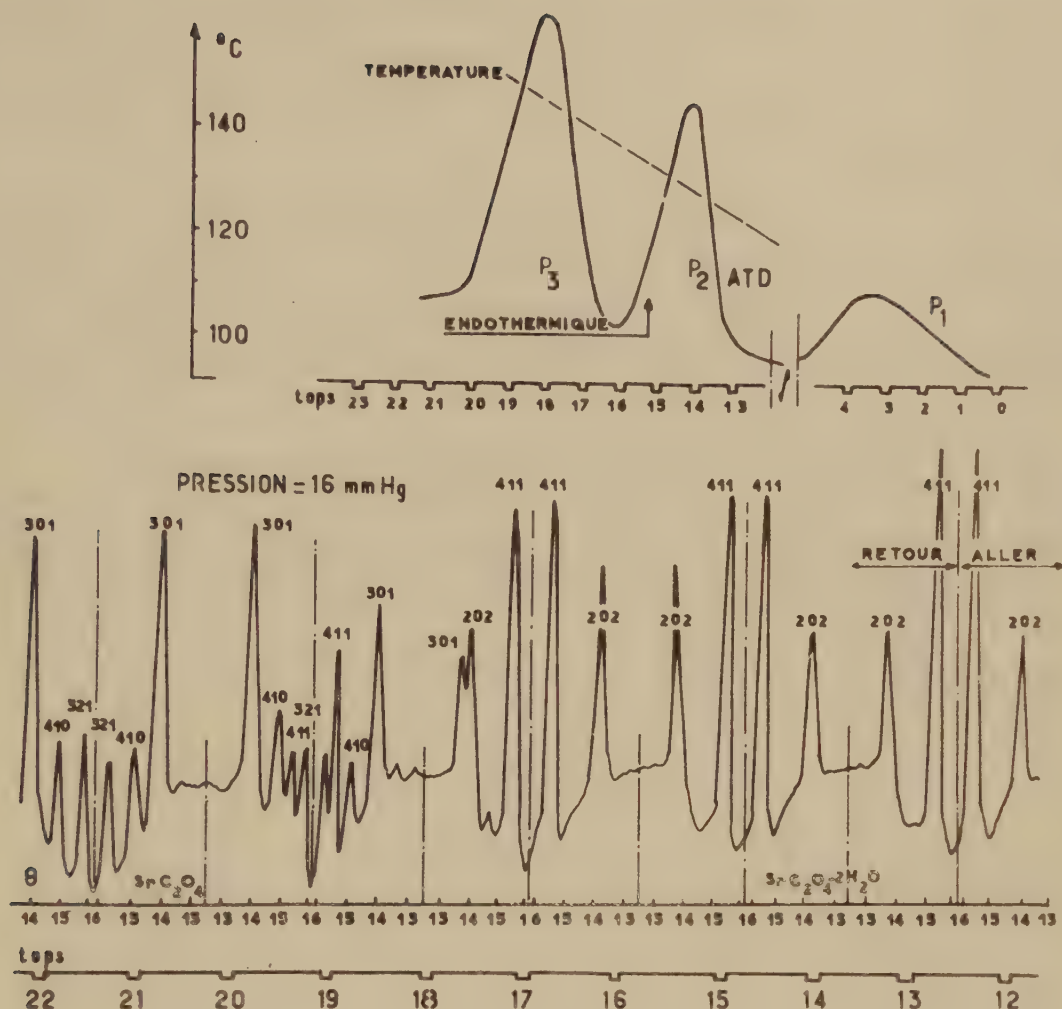


Figure 40 : Enregistrements synchronisés (t, ATD, diffractogramme-balayage) relatifs à la déshydratation de $\text{SrC}_2\text{O}_4 (2 + x) \text{H}_2\text{O}$.

d) - Hypothèses concernant les processus de déshydratation.

L'ensemble des renseignements expérimentaux obtenus et notamment le fait que la position des raies du polyhydrate demeure rigoureusement la même pendant l'élimination d'une partie de l'eau de constitution nous fait rejeter dès maintenant l'hypothèse de la formation d'une phase intermédiaire nouvelle qui soit cristallisée. Il reste finalement à envisager deux processus susceptibles de fournir une explication à ce phénomène.

1) - Le produit déshydraté apparaît sous une forme amorphe à la surface des cristallites. Cet enrobement d'une partie du cristal encore dihydraté échappe à l'investigation des rayons X. Toutefois, dans ce cas, on peut s'attendre à une modification du profil des raies de diffraction et notamment à leur élargissement, ce qui n'est pas constaté sur les diffractogrammes-balayages.

2) - Une partie de l'eau de constitution peut dans les conditions indiquées quitter le cristal sans provoquer la destruction du réseau cristallin. Dans ce cas, on peut s'attendre à ce que les intensités des raies soient plus ou moins modifiées. C'est effectivement ce qui est observé : dans le domaine angulaire exploré, la raie qui correspond à la famille de plans (411) diminue d'intensité, alors que celle indexée (202) augmente légèrement.

Pour tester cette hypothèse, nous avons effectué le calcul des carrés des facteurs de structure en considérant successivement dans le réseau du dihydrate quadratique la présence de deux puis d'une seule molécule d'eau par mole d'oxalate. Nous avons utilisé pour cela les positions des atomes d'oxygène de l'eau de constitution données par STERLING (190). D'après nos calculs, le départ de l'eau dont la position est notée O_{W_2} par cet auteur, produirait les mêmes fluctuations d'intensité que celles qui furent observées.

	$F^2_{(411)}$	$F^2_{(202)}$
$SrC_2O_4 \cdot H_2O_{W_1} \quad H_2O_{W_2}$	55,4	13,3
$SrC_2O_4 \cdot H_2O_{W_1}$	44,3	17,9

Il est bien certain toutefois que le processus proposé demande à être soigneusement vérifié en calculant les facteurs de structure des principaux plans réticulaires et ne constitue pour l'instant qu'une hypothèse de travail.

B) - MECANISME DE DESHYDRATATION OBSERVE SOUS DES PRESSIONS DE VAPEUR D'EAU COMPRISES ENTRE 40 ET 70 MM DE MERCURE.

a) - La thermogravimétrie montre, figure 39 (B), après le départ de l'eau non stoechiométrique, une perte continue de l'eau de constitution qui conduit, pour une température voisine de 120°C, à l'unique palier du sel anhydre.

b) - L'analyse par diffraction des rayons X fournit des enregistrements tels que celui représenté figure 41 pour une pression de 52 mm de mercure.

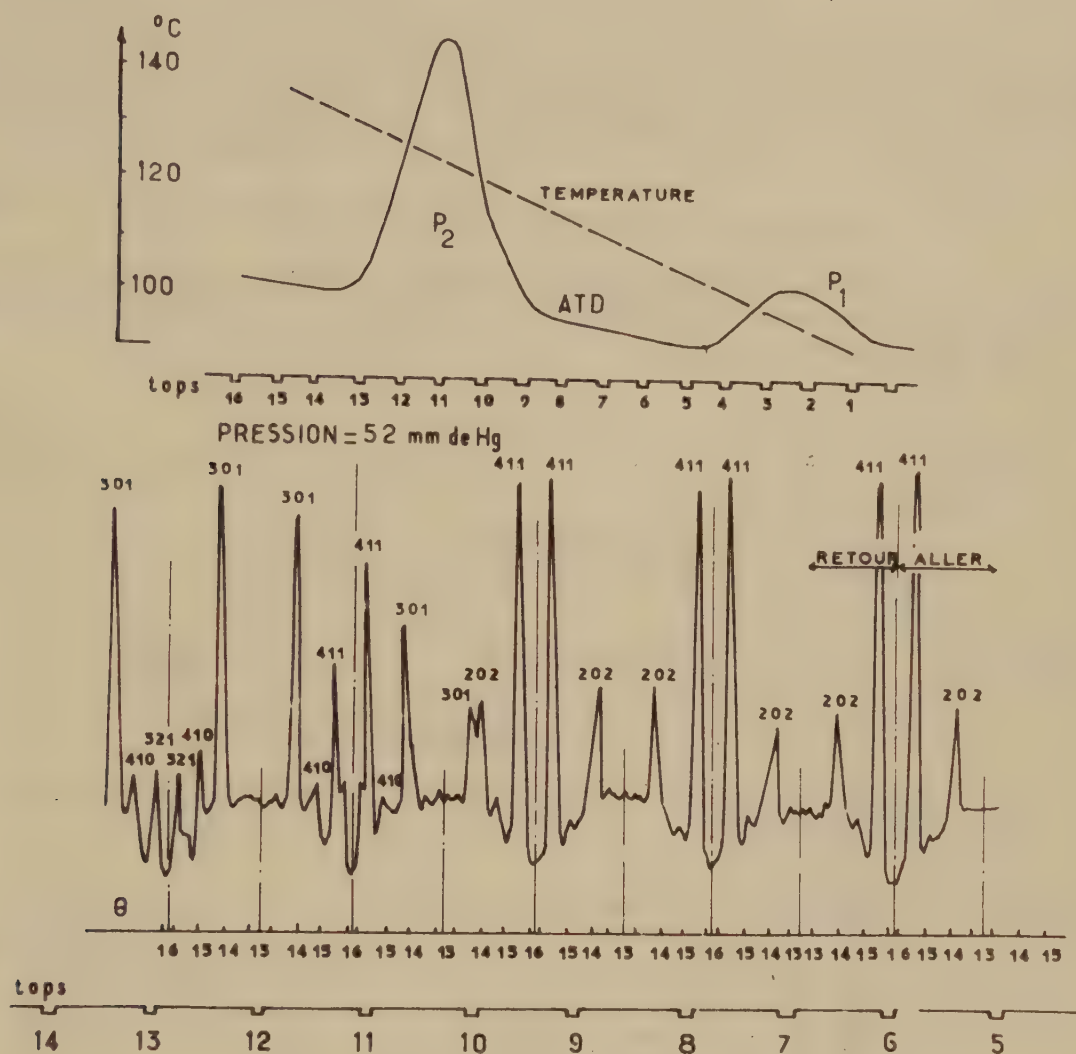


Figure 41 : Enregistrements synchronisés (t, ATD, diffractogramme-balayage) relatifs à la déshydratation de $\text{SrC}_2\text{O}_4 (2 + x) \text{H}_2\text{O}$.

UN SEUL effet endothermique noté P_2 correspond sur le diffractogramme-balayage au passage du motif du sel polyhydraté à celui du sel anhydre sans qu'il soit possible de mettre en évidence de forme intermédiaire, le balayage au top 11 montrant la superposition des raies correspondant aux plans (301) du sel anhydre et (411) du polyhydrate.

C) - MECANISME OBSERVE POUR DES PRESSIONS SUPERIEURES A 70 MM DE MERCURE.

a) - *Thermogravimétrie*. Les isobares tracées à des pressions supérieures à 80 mm de Hg présentent figure 39 (C), immédiatement après le départ de l'eau non stoechiométrique, une perte de masse continue qui conduit à un palier correspondant au sel monohydraté ; ce dernier sel donne par déshydratation, l'oxalate de strontium anhydre dans les conditions précisées dans l'étude de la déshydratation du monohydrate.

b) - *Analyse par diffraction des rayons X couplée à l'ATD*.

Les diffractogrammes-balayages confirment les résultats obtenus par thermogravimétrie ; l'un d'eux réalisé à la pression de 110 mm de Hg est représenté figure 42.

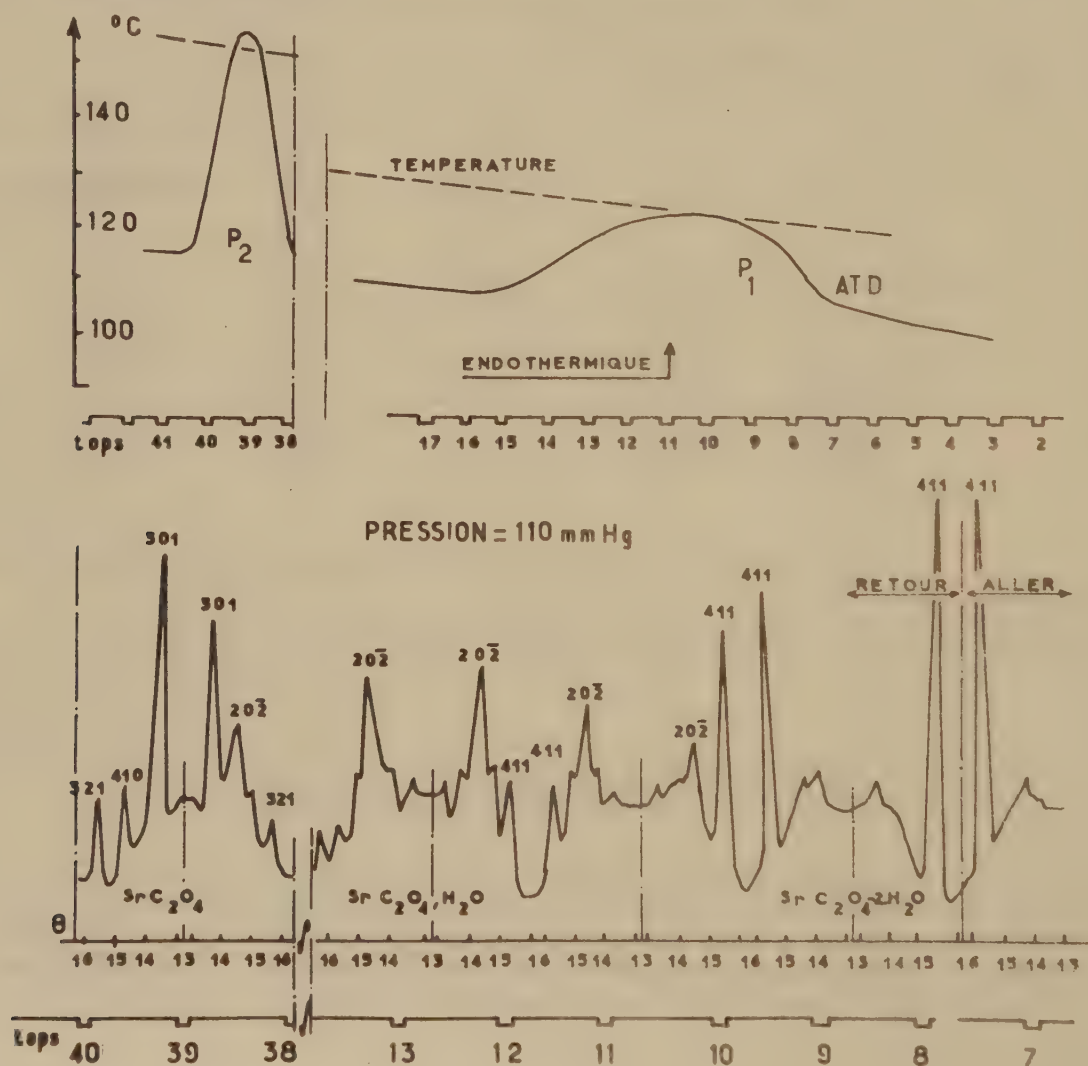


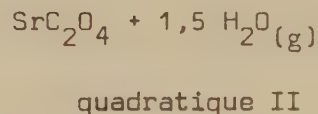
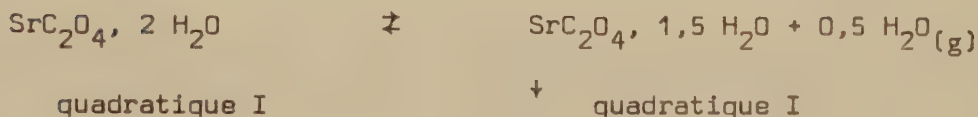
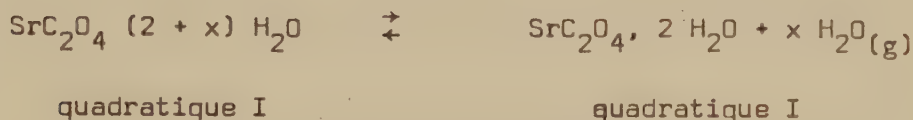
Figure 42 Enregistrements synchronisés (t, ATD, diffractogramme-balayage) relatifs à la déshydratation de $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot (2 + x) \text{H}_2\text{O}$.

Il montre, pour une température de 120°C le passage progressif du groupe de raies appartenant au polyhydrate à celui caractérisant la structure du monohydrate tandis qu'un effet endothermique très étalé noté P₁ sur l'enregistrement ATD rend compte d'une perte d'eau continue qui comprend l'eau non stoechiométrique et une molécule d'eau de constitution. La déshydratation de l'oxalate de strontium monohydraté auquel on aboutit est signalée par l'effet thermique noté P₂ et l'apparition du sel anhydre dont on peut voir le groupe de raies caractéristiques au top 39 du diffractogramme-balayage.

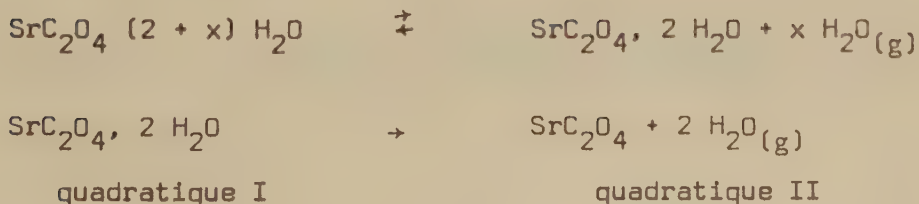
IV CONCLUSION

Nous résumons ci-dessous les mécanismes observés par les schémas suivants :

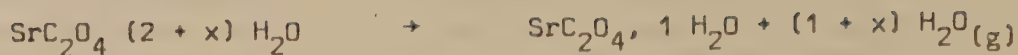
p < 40 mm de Hg.



40 mm < p < 70 mm de Hg



p > 80 mm Hg



quadratique I

monoclinique



monoclinique

quadratique II

Nous avons également tenté de représenter sur le diagramme pression-température de la figure 43 les trois mécanismes notés A, B, C et observés dans les zones de pression qui paraissent les déterminer. Cette représentation n'est pas un diagramme d'équilibre mais montre seulement la succession des phases rencontrées sous une pression de vapeur d'eau donnée en montée linéaire de température.

La courbe (2) représente la limite du domaine de l'eau non stoechiométrique et par conséquent l'enveloppe du faisceau d'isostères situé entre (1) et (2).

Nous remarquons, après la présence d'une zone de stabilité ou de métastabilité du dihydrate, une zone hachurée où a lieu une déshydratation partielle et probablement hétérogène de chaque microcristal qui s'effectue sans qu'apparaisse une modification structurale du réseau du dihydrate. D'autre part, la formation de l'anhydre, succédant à cette espèce chimique particulière, est retardée aux faibles pressions.

Notons que ce processus de déshydratation est tout à fait analogue à celui observé récemment par DUGLEUX et DUPIN (208) au cours de l'étude cinétique de la déshydratation du phosphate bicalcique dihydraté.

Enfin, le second point intéressant de cette étude est l'observation de la phase monohydratée monoclinique pour des valeurs de la pression de vapeur d'eau supérieures à environ 70 mm de mercure.

Pour de telles pressions, la formation et le développement des germes du monohydrate deviennent possibles à partir de la phase polyhydratée. Ce sel subsiste alors normalement jusqu'à la courbe d'équilibre (3) déterminée précédemment au cours de l'étude de la thermolyse de $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

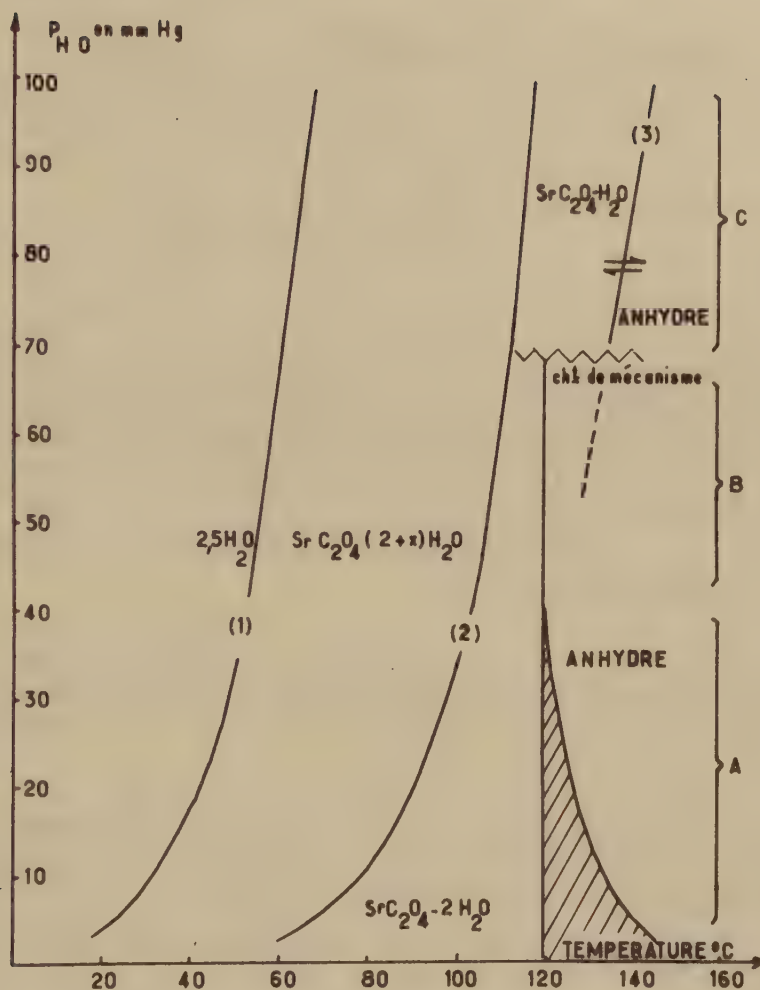


Figure 43 : Schéma des mécanismes de la déshydratation de :
 $SrC_2O_4 (2+x)H_2O$ en fonction de la pression

Les travaux que nous avons effectués sur l'oxalate de strontium ont donné lieu aux publications de référence (191 - 192).

CHAPITRE V

OXALATES DE BARYUM

BIBLIOGRAPHIE

L'oxalate de baryum n'est connu que comme produit de synthèse. Selon le mode de préparation, on peut l'obtenir à plusieurs degrés d'hydratation. La littérature signale : un héli-hydrate, le plus anciennement connu (193, 194, 195, 196, 197), un sel monohydraté (198, 199, 200) et deux sels polyhydratés respectivement à 2 et 3,5 H_2O (201, 207).

OXALATE DE BARYUM HEMI-HYDRATE

A la différence des autres oxalates alcalino-terreux de calcium et de strontium, l'oxalate de baryum présente un héli-hydrate qui constitue la forme stable du sel dans les conditions ambiantes de température et de pression.

Il se prépare, soit par action de l'acide oxalique à l'ébullition sur la baryte (201) ou sur le carbonate de baryum (200) ; soit par action d'un sel de baryum sur l'oxalate d'ammonium (202).

La thermolyse de l'oxalate de baryum héli-hydraté a fait l'objet de nombreux travaux (158, 160, 166, 157, 203, 204, 205, 206) en raison de l'utilisation du sel anhydre dans certains dosages gravimétriques. D'après ces travaux, effectués uniquement sous la pression atmosphérique, l'élimination de l'eau a lieu vers 100°C.

OXALATE DE BARYUM MONOHYDRATE

L'oxalate de baryum monohydraté dont l'existence a été remise en question par E. GROSCHUFF (201) a été préparé récemment par L. WALTER-LEVY et coll. (207) en abandonnant pendant plusieurs semaines dans les conditions atmosphériques ambiantes de l'oxalate de baryum à 3,5 H_2O .

La thermolyse de ce sel conduirait directement d'après cet auteur (207) à l'oxalate de baryum anhydre sans donner l'héli-hydrate.

OXALATES DE BARYUM POLYHYDRATES

L'oxalate de baryum dihydraté s'obtient soit par lavage du sel mixte $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (201), soit par précipitation en absence d'agitation mécanique d'une solution de chlorure de baryum par l'acide oxalique (207).

La thermolyse, à la pression atmosphérique, de ce sel, conduit directement à l'hémi-hydrate (206).

L'oxalate de baryum à $3,5 \text{H}_2\text{O}$ signalé par GROSCHUFF (201) et préparé par L. WALTER-LEVY (207) dans les mêmes conditions que le dihydrate mais en présence d'une agitation mécanique, est un sel instable dans les conditions ambiantes. Sa décomposition lente dans ces conditions conduirait comme nous l'avons signalé ci-dessus, au monohydrate et sa thermolyse aboutirait à l'hémi-hydrate (206) sans comporter de phases intermédiaires.

PREPARATION ET IDENTIFICATION DES PRODUITS

a) - Préparation

Nous avons utilisé l'oxalate de baryum hémi-hydraté PROLABO de qualité RP.

L'oxalate de baryum monohydraté a été préparé par une méthode qui, à notre connaissance, n'a pas encore été décrite : le produit de neutralisation par voie sèche de 1 mole de baryte par une mole d'acide oxalique dihydraté, après avoir été séché en dessiccateur est rebroyé, et lavé abondamment à l'eau distillée ; l'insoluble est ensuite essoré et séché ; il est constitué par un sel bien cristallisé, stable dans les conditions ambiantes, dont la formule établie à partir de dosages chimiques correspond à $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

L'oxalate de baryum dihydraté a été préparé, soit par lavage du sel mixte, soit par précipitation (207). Dans les deux cas, le produit bien recristallisé, stable dans les conditions ambiantes répond à la formule $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et conduit au même diffractogramme.

L'oxalate de baryum à $3,5 \text{H}_2\text{O}$ préparé par précipitation (207), rapidement essoré, satisfait à la formule $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ mais il s'agit d'un sel très instable qui ne se conserve pas, même au réfrigérateur.

b) - Identification des différents hydrates par diffraction des rayons X.

Les diffractogrammes des différents hydrates de l'oxalate de baryum ont été obtenus avec le rayonnement K_α du cuivre.

Ces diffractogrammes sont représentés figure 44.

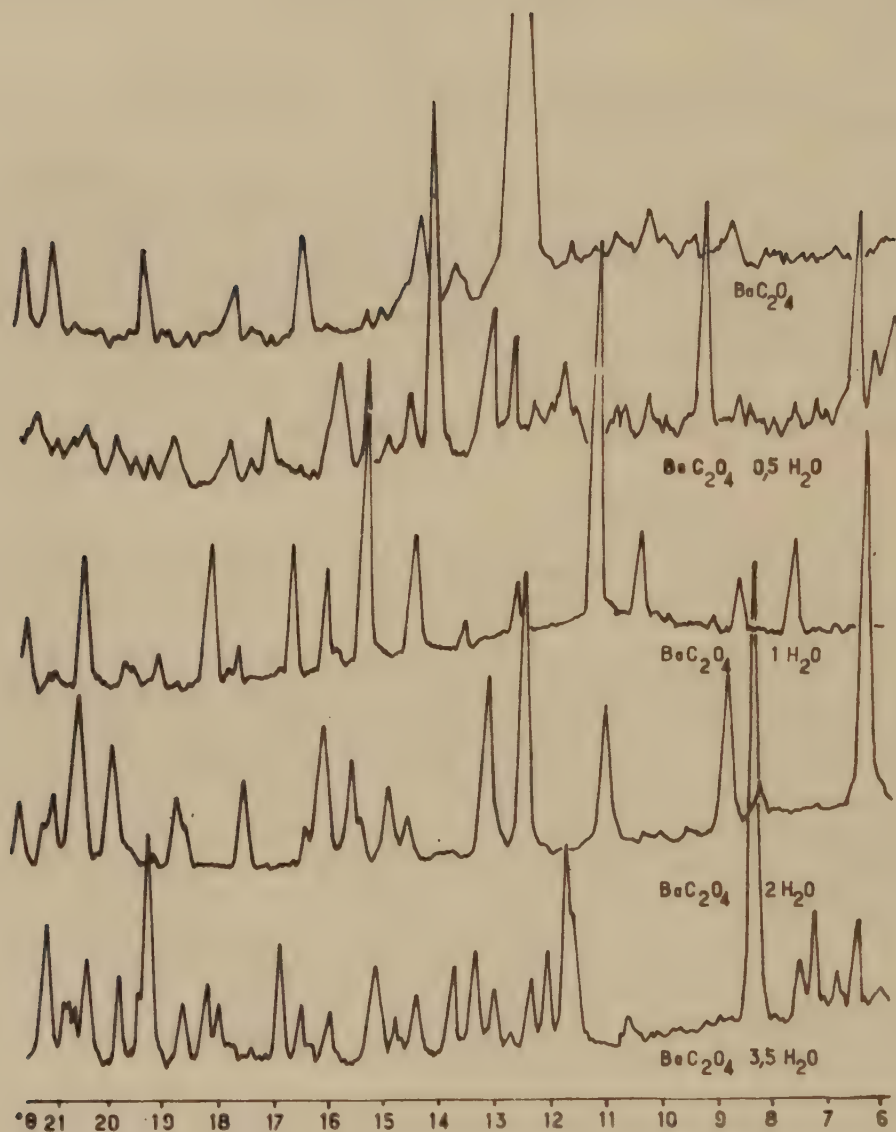
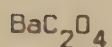


Figure 44 : Diffractogrammes relatifs aux phases hydratées et anhydre de l'oxalate de baryum.

Les tableaux 17, 18, 19, 20, 21 rassemblent les valeurs numériques des espacements relatifs d_{hkl} de l'anhydride des hydrates à 0,5, 1, 2 et 3,5 H_2O .

TABLEAU 17



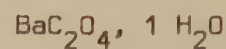
I	d_{obs}
mF	5.02
m	4.74
f	4.41
mF	4.29
mF	4.08
f	3.94
m	3.79
FFF	3.55
m	3.23
ff	3.16
mF	3.10
f	3.04
m	2.96
m	2.89
F	2.712
F	2.525
F	2.321
m	2.222
f	2.183
F	2.141
m	2.091
mF	2.002
m	1.810

TABLEAU 18



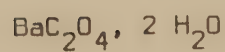
I	d_{obs}
F	8.37
m	7.91
m	7.59
F	4.79
m	4.34
m	4.18
f	3.40
FF	3.17
mF	3.07
ff	2.95
f	2.83
fff	2.74
m	2.62
m	2.525
m	2.392
m	2.276
f	2.217
f	2.190
f	2.261
m	2.126
f	2.085
f	2.004
f	1.915

TABLEAU 19



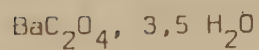
I	d_{obs}
AF	5.825
TF	5.15
ttf	4.90
AF	4.27
MF	3.97
M	3.53
ttf	3.30
TF	3.08
AF	2.90
MF	2.78
M	2.66
F	2.47
tf	2.345
f	2.28
M	2.20
ttf	2.10
f	2.075
Mf	1.875
tf	1.94

TABLEAU 20



I	d _{obs}
M	7.27
ttf	5.825
Mf	5.535
TF	5.135
F	4.10
f	3.62
AF	3.44
ttf	3.235
f	3.10
f	3.025
AF	2.90
AF	2.81
tf	2.755
Mf	2.575
apv	2.42
ttf	2.30
f	2.275
f	2.21
f	2.16
tf	2.10
ttf	2.05
ttf	1.98

TABLEAU 21



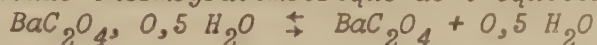
I	d _{obs} !
M	6.88
apv	6.53
ttf	6.145
ttf	5.92
MF	5.335
apv	4.83
apv	4.18
F	3.83
tf	3.705
tf	3.60
ttf	3.425
Mf	3.34
ttf	3.26
apv	3.18
f	3.10
tf	3.02
Mf	2.94
M	2.80
ttf	2.73
apv	2.65
ttf	2.58
ttf	2.51
ttf	2.47
Mf	2.415
MF	2.345

Les valeurs numériques des distances interréticulaires que nous avons obtenues sont en bon accord avec celles publiées antérieurement (207). Etant donné la basse symétrie des systèmes cristallins, vraisemblablement monoclinique ou triclinique, dans lesquels cristallisent ces hydrates, et l'absence des paramètres absolus des mailles, il ne fut pas possible d'indexer les familles de plans réticulaires.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I OXALATE DE BARYUM HEMI-HYDRATE

a) - Etude thermogravimétrique de l'équilibre



L'étude du phénomène de déshydratation-réhydratation de ce sel a été effectuée par thermogravimétrie sous vide et sous pression de vapeur d'eau contrôlée jusqu'à 100 mm de mercure, en montée linéaire de température à des vitesses de 10°C/heure. Les isobares relatives à la déshydratation présentent un unique palier attestant la perte de 0,5 H₂O par mole de sel. Cependant, la réaction dans le sens réhydratation est TRES LENTE et ne peut être mise en évidence au cours d'une descente linéaire de température. Nous avons alors effectué, de la même manière que pour l'oxalate de strontium monohydraté une étude en dessiccateur sous pression de vapeur d'eau constante de manière à s'assurer de la réversibilité de la transformation.

b) - Etude en dessiccateur

Un échantillon d'oxalate de baryum anhydre est placé en dessiccateur sous une pression de 17 mm de mercure (solution de CuSO₄ saturée à 20°C). Il est pesé à intervalles de temps réguliers. Au bout d'une semaine, lorsque son poids demeure constant, un dosage chimique et un diffractogramme de rayons X montrent que le produit final de la réhydratation répond à la formule BaC₂O₄ · 0,5 H₂O.

c) - Etude diffractométrique et analyse thermique différentielle associées

L'apparition de la phase déshydratée est révélée par le balayage du domaine angulaire 12-14°θ dans lequel l'oxalate de baryum anhydre présente sa raie la plus intense (d = 3,55 Å). Cette étude confirme les valeurs des températures de déshydratation obtenues par thermogravimétrie et montre la simultanéité entre le changement de structure et le départ de l'eau dans le cristal.

D'autre part, les diffractogrammes obtenus de 10°C en 10°C dans toute la zone de température qui correspond au domaine d'existence de l'oxalate de baryum anhydre jusqu'à l'apparition du carbonate de baryum n'ont

mis en évidence que l'existence d'une seule forme cristalline de l'oxalate de baryum anhydre.

d) - Diagramme pression-température

Les températures de début de déshydratation tirées des isobares effectuées à des pressions de vapeur d'eau comprises entre 10^{-2} et 100 mm de mercure sont rassemblées dans le tableau (22).

TABEAU 22

Températures de déshydratation de l'oxalate de baryum
hémi-hydraté obtenues par thermogravimétrie

P _{mm Hg}	t° C	P _{mm Hg}	t° C
10^{-2}	70	22	131
1,8	92	28	135
5,6	109	35,5	137
7,6	116	42	140
8,8	117	50	146,8
11,6	120	65	150
14,4	124	80	156
19,2	129	100	166

Ces valeurs expérimentales permettent de tracer la courbe représentée sur le diagramme pression-température de la figure 45.

Comme nous l'avons signalé précédemment, l'étude de la réversibilité de la réaction, en descente de température, ne peut être faite à cause de la vitesse très lente de réhydratation. Il n'est donc pas possible de préciser si cette courbe est une courbe d'équilibre ou simplement la limite du domaine de stabilité de l'hémi-hydrate en montée de température. Notons seulement que sa transformée logarithmique est représentée par la droite d'équation :

$$\log p_{\text{mm Hg}} = - \frac{4362}{T} + 12,09$$

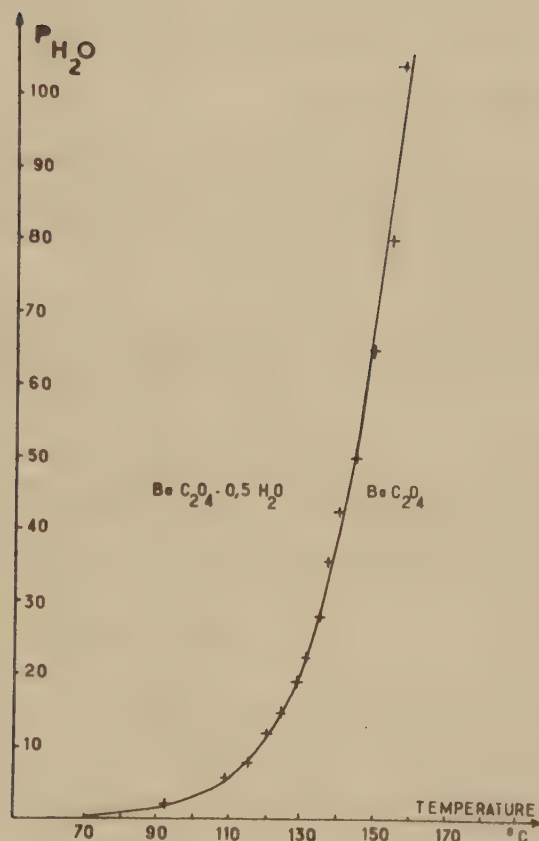


Figure 45 : Diagramme pression-température relatif à la déshydratation de l'oxalate de baryum héli-hydraté.

et conduirait éventuellement aux valeurs suivantes de l'enthalpie et de l'entropie normales de dissociation de l'héli-hydrate de baryum en sel anhydre.

$$\Delta H_{298} = 20 \pm 1 \text{ kcal mole}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} = 42 \pm 3 \text{ cal mole}^{-1} \text{ degré}^{-1}$$

II OXALATE DE BARYUM MONOHYDRATE

La préparation de l'oxalate de baryum monohydraté que nous avons décrite précédemment, conduit d'une manière très reproductible à un sel stable dans les conditions ambiantes dont le diffractogramme de rayons X s'identifie à celui publié récemment (207).

Nous avons effectué sur cet hydrate une étude thermogravimétrique et diffractométrique, en montée linéaire de température à des vitesses de $10^{\circ}\text{C}/\text{heure}$ sous des pressions de vapeur d'eau comprises entre 10^{-2} et 100 mm de mercure, de manière à préciser sa thermolyse.

a) - Thermogravimétrie

Les isobares réalisées dans les conditions de température et de pressions fixées précédemment, PRESENTENT UN UNIQUE PALIER correspondant à la perte d'une molécule d'eau par molécule de sel et qui traduit le passage direct du sel monohydraté au sel anhydre.

Cette réaction de déshydratation est irréversible, l'oxalate de baryum anhydre obtenu redonne très lentement l'oxalate héli-hydraté selon la réaction réversible que nous avons décrite précédemment.

La température de déshydratation relevée pour les différentes valeurs de la pression de vapeur d'eau comprises entre le vide et 100 mm de mercure semblent INDEPENDANTES DE CETTE PRESSION ; aux erreurs expérimentales près, toutes les températures se placent sur une isotherme d'abs-cisse $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

b) - Etude diffractométrique couplée à l'ATD

L'étude par diffraction des rayons X fut effectuée par balayage d'une zone angulaire comprise entre $13^{\circ}50'$ et $16^{\circ}0'$; zone dans laquelle le sel monohydraté possède deux raies d'intensité forte ($d = 3,08 \text{ \AA}$, $d = 2,90 \text{ \AA}$) l'héli-hydrate une raie d'intensité très forte ($d = 3,17 \text{ \AA}$) et l'oxalate anhydre, deux raies d'intensité moyenne ($d = 3,23 \text{ \AA}$ et $d = 3,10 \text{ \AA}$).

Les enregistrements synchronisés habituels réalisés sous vide (10^{-2} mm de mercure) sont représentés figure (46). On remarque :

- sur l'enregistrement ATD, débutant pour une température de 95°C UN EFFET ENDOTHERMIQUE INTENSE NOTE P₁, dont l'aspect fortement dissymétrique correspond à un démarrage rapide de la déshydratation suivi d'un ralentissement de la vitesse de réaction.

- sur le diffractogramme-balayage et dès le début de l'effet thermique, LE REMPLACEMENT DU MOTIF DU SEL MONOHYDRATE PAR CELUI DU SEL ANHYDRE qui existe seul dès le top 5. On remarque l'absence au cours de cette transformation du passage par le sel héli-hydraté dont la raie très intense, située dans ce domaine angulaire, n'apparaît à aucun moment sur l'enregistrement.

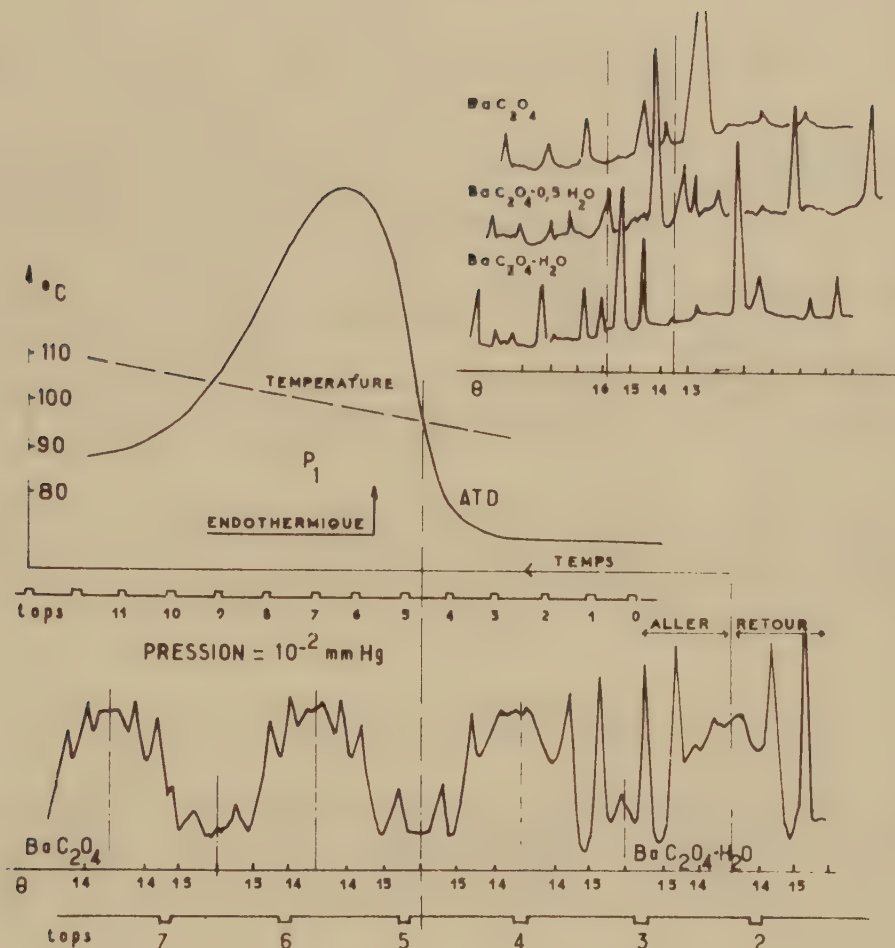
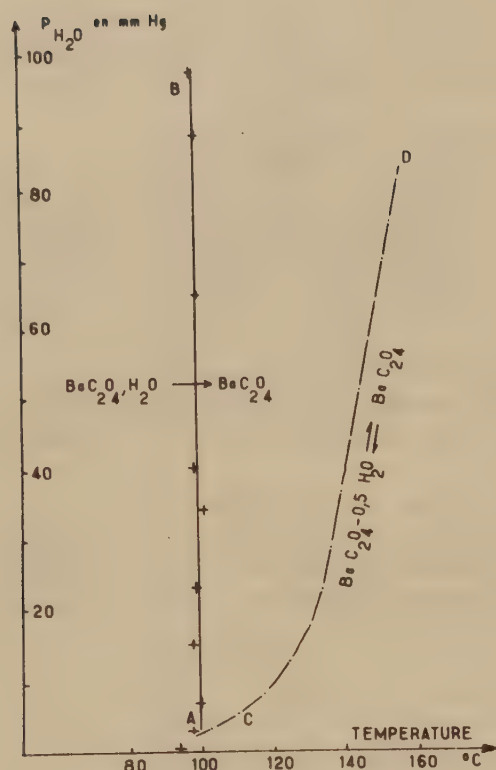


Figure 46 : Enregistrements synchronisés (t, ATD, diffractométrie X) relatifs à la déshydratation de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

c) - Diagramme pression-température

Les résultats de l'étude thermogravimétrique joints à ceux de la diffractométrie des rayons X permettent de représenter, sur le diagramme pression-température de la figure 47, la limite de stabilité du sel monohydraté ; celle-ci est figurée par l'isotherme AB d'abscisse 100°C , le long de laquelle s'effectue la transformation irréversible





Remarquons que le sel anhydre apparaît ici EN DEHORS DE LA ZONE DE STABILITE déterminée lors de l'étude de la déshydratation de l'hémi-hydrate et située à droite de la courbe CD que l'on a fait figurer sur le même diagramme.

Figure 47 : Diagramme pression-température relatif à la déshydratation de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

d) - Mécanisme de la déshydratation

Il est caractérisé par les points suivants :

1°) - Passage direct du monohydrate à l'anhydre

L'absence de la formation au cours de la thermolyse du sel monohydraté de l'hémi-hydrate, qui devrait constituer normalement un degré intermédiaire entre $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et BaC_2O_4 peut s'expliquer par des considérations structurales.

Il semble en effet plausible de concevoir une structure du sel monohydraté plus voisine de celle de l'anhydre que de l'hémi-hydrate et d'envisager de ce fait pour la réaction $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ une énergie d'activation inférieure à celle requise pour la transformation du sel monohydraté en hémi-hydrate.

2°) - Température de déshydratation indépendante de la pression

Le fait que la température de déshydratation de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ne dépende pas de la tension de vapeur d'eau appliquée, constitue un cas particulier dans la thermolyse des sels hydratés.

Un tel processus peut s'expliquer par le rôle inducteur d'une modification structurale, intervenant à température constante, et à la faveur de laquelle s'effectuerait la déshydratation.

Quelques arguments tirés de l'étude diffractométrique semblent plaider en faveur d'une telle hypothèse.

La modification structurale intervient brutalement dès le début de l'effet thermique et le réseau du sel anhydre est complètement en place bien avant que toute l'eau ait quitté le cristal.

L'aspect très dissymétrique du pic endothermique suggère également un démarrage rapide de la réaction qui s'identifierait au réarrangement cristallin et serait suivie de l'élimination plus lente de l'eau, qui ayant quitté le réseau pourrait se trouver adsorbée à la surface des cristallites.

III OXALATE DE BARYUM DIHYDRATE

L'oxalate de baryum dihydraté, à la différence des sels polyhydratés de calcium et de strontium ne fixe pas d'eau de nature zéolitique. Le sel préparé par les méthodes que nous avons décrites est un sel stable dans les conditions ambiantes, de formule $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

La thermolyse de l'oxalate de baryum dihydraté fait apparaître, comme pour les oxalates de calcium et de strontium polyhydratés plusieurs mécanismes en fonction de la pression de vapeur d'eau. De plus, nous avons constaté des thermolyses différentes pour deux souches de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, de même provenance, mais d'âges différents, bien qu'elles présentent toutes les deux au moment de l'étude, le même degré d'hydratation et le même diffractogramme de rayons X.

- La souche la plus ancienne (plusieurs mois) présente, en fonction de la pression, trois mécanismes que nous pouvons résumer comme suit :

Soumis à des tensions de vapeur allant de 10^{-2} à 4 mm de mercure, l'oxalate de baryum dihydraté donne directement l'oxalate anhydre.

De 4 à 100 mm de mercure, l'oxalate de baryum dihydraté perd d'abord $1,5 \text{H}_2\text{O}$ pour donner le sel hémihydraté ; ce dernier sel donne à son tour l'oxalate anhydre selon la réaction réversible que nous avons décrite précédemment.

Pour des pressions supérieures à 100 mm de mercure, $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ donne, par perte de un H_2O l'oxalate de baryum monohydraté qui se transforme ensuite en oxalate anhydre suivant le processus que nous avons décrit.

- La souche récente ne présente que les deux premiers mécanismes : aux pressions supérieures à 100 mm de mercure, ce n'est pas la transformation $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaC}_2\text{O}_4$ qui est observée mais encore le passage par l'hémihydrate.

a) - *mécanisme observé pour des pressions comprises entre 0 et 4 mm de mercure.*

Les études thermogravimétriques et diffractométriques effectuées sous vide sur les deux souches montrent, dès 25°C , le départ en une seule fois de toute l'eau contenue dans le cristal, et le passage direct à l'oxalate de baryum anhydre.

Ce mécanisme se conserve jusqu'à 4 mm de mercure. Pour cette pression, la température de déshydratation est voisine de 60°C .

b) - *mécanisme observé pour des pressions comprises entre 4 et 100 mm de mercure.*

Dans ce domaine de pression, la thermolyse des deux souches de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ conduit, par perte de 1,5 H_2O par mole de sel à l'oxalate de baryum hémihydraté, pour une température voisine de 60°C , indépendante de la pression. Cette valeur de la température de déshydratation est observée si l'on opère par points d'équilibre, c'est-à-dire en imposant à la courbe de température une succession de paliers. En montée linéaire de température, les valeurs obtenues sont supérieures à 60°C et d'autant plus éloignées de cette valeur que la pression est plus faible ; cela tient au fait que la vitesse de déshydratation décroît lorsque la pression diminue.

Le sel hémihydraté formé se transforme ensuite en oxalate de baryum anhydre selon la réaction réversible que nous avons décrite précédemment.

c) - *mécanisme observé aux pressions supérieures à 100 mm de mercure.*

- La souche ancienne placée sous des pressions supérieures à 100 mm de mercure subit à 60°C : température qui demeure toujours indépendante de la pression, la perte d'une molécule d'eau par molécule de sel, pour donner l'oxalate de baryum monohydraté, $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Celui-ci se transforme à son tour en oxalate anhydre à 100°C , quelle que soit la valeur de la pression à laquelle est soumis l'échantillon.

Notons que l'isotherme d'abscisse 60°C le long de laquelle se pro-

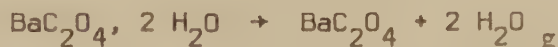
duit la réaction $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$, coupe la courbe de condensation de l'eau en un point d'ordonnée 140 mm Hg de mercure. Par conséquent, le dihydrate ne peut exister pour des pressions supérieures à cette valeur.

- La souche récente ne présente pas la transformation en oxalate monohydraté au-dessus de 100 mm de mercure ; on constate dans ce cas la transformation en sel hémihydraté sur l'isotherme 60°C comme dans la zone de pression 4-100 mm de mercure.

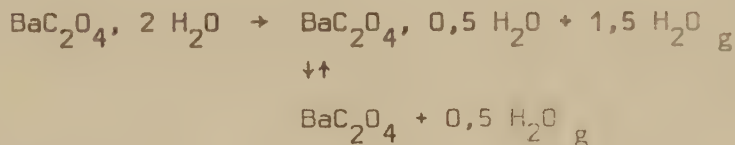
d) - diagramme pression-température

Les différents résultats relatifs à l'étude de la souche ancienne et que nous venons d'énoncer sont rassemblés dans le diagramme pression-température représenté figure 48. Ils peuvent être résumés par les schémas suivants :

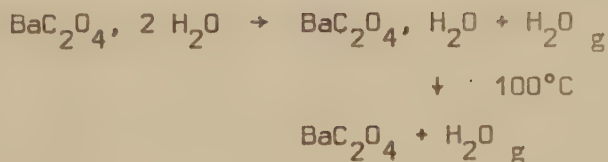
$p < 4$ mm de mercure



$4 \text{ mm} < p < 100$ mm de mercure



$p > 100$ mm de mercure



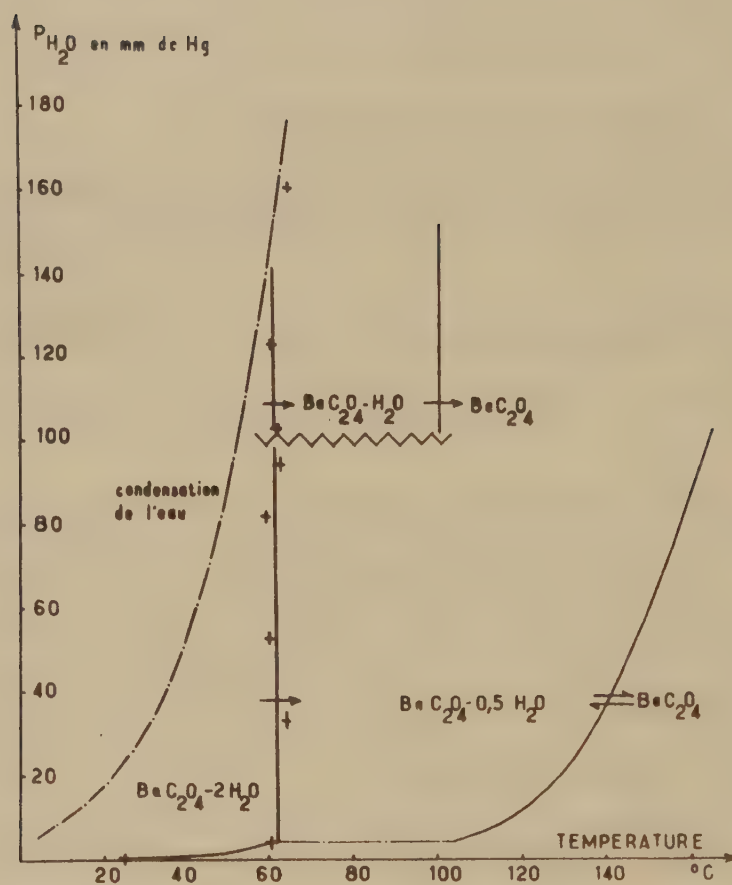


Figure 48 : Schéma des mécanismes de la déshydratation de $BaC_2O_4 \cdot 2 H_2O$ en fonction de la pression.

CONCLUSION

Avant de comparer la dégradation thermique et la réhydratation des divers oxalates étudiés, nous exposerons les résultats plus spécifiquement dûs à la création d'une atmosphère conditionnée au-dessus de l'échantillon et à l'association de méthodes expérimentales offrant une corrélation entre la structure du solide et l'aspect thermodynamique de la réaction.

I CONSIDERATIONS SUR LE MECANISME DE DEPART DE L'EAU DE STRUCTURE,

L'application à un échantillon unique de l'analyse par diffraction des rayons X et de l'ATD permet de situer sans ambiguïté les modifications cristallines par rapport aux effets thermiques qui apparaissent au cours de la réaction et permet également de distinguer les pics enthalpiques dus exclusivement aux transformations cristallines de ceux correspondant à l'élimination de l'eau du cristal, que celle-ci s'effectue avec ou sans modification du réseau. De telles informations renseignent en particulier sur le mécanisme de l'élimination de l'eau de constitution. Parmi les processus observés au cours de l'étude de l'acide oxalique et des oxalates alcalino-terreux, nous pouvons retenir les trois types suivants :

a) - *Le départ de l'eau s'effectue en deux stades* : il y a tout d'abord rupture des liaisons de l'eau au sein du cristal puis vaporisation de l'eau qui s'est adsorbée à la surface des cristallites.

C'est le cas de la déshydratation de l'acide oxalique et de l'oxalate de calcium monohydraté.

Pour l'acide oxalique dihydraté, le premier stade a lieu sans modification de la structure cristalline : nous n'avons en effet observé aucune variation de la position des raies du diffractogramme mais seulement une modification de leur intensité attestant le départ de l'eau de constitution, départ qui laisse momentanément en place les groupements oxaliques.

La rupture des liaisons de l'eau dans l'oxalate de calcium monohydraté entraîne un remaniement brusque mais très modéré de la structure qui subit une transformation topotactique.

Le second pic enthalpique qui apparaît dans l'une et l'autre de ces thermolyses ne peut être dû qu'à la vaporisation de l'eau qui s'est adsorbée à la surface des cristallites, comme en témoignent les valeurs de

l'enthalpie et de l'entropie standards qui sont assez voisines de celles attachées à la vaporisation de l'eau.

	$\Delta H_{298} \text{ Kcal.mole}^{-1}$	$\Delta S^\circ_{298} \text{ u.e.}$
$\text{eau}_l \rightleftharpoons \text{eau}_g$	10,5	28,4
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}_g$	11,7	28,7
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_g$	15,7	28,9

Dans l'un et l'autre cas, la réaction est parfaitement réversible et l'apparition de l'anhydre α est suivie, lorsqu'on élève la température, de la mise en place d'une seconde variété cristalline de l'anhydre.

Il est probable que l'adsorption intermédiaire d'une eau de constitution est un phénomène assez fréquent mais elle ne peut être nettement mise en évidence que lorsque la rupture des liaisons s'effectue brusquement, ce qui permet d'observer l'une après l'autre les deux étapes du phénomène qui se trouvent ainsi dissociées.

b) - Le départ de l'eau correspond à un processus de germination.

On assiste dans ce cas au remplacement progressif du réseau du sel hydraté par celui de l'anhydre et simultanément à l'élimination de l'eau du cristal. La réaction est alors soit irréversible, soit imparfaitement réversible et la transformation structurale qui est lente s'étale durant tout le développement du pic endothermique. Des exemples de ce processus sont donnés par la thermolyse de $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

c) - Une modification du réseau cristallin, indépendante de la tension de vapeur provoque le départ de l'eau.

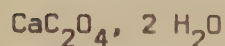
Il semble que ce soit ce processus qui intervienne dans la déshydratation de $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui s'effectue le long d'une isotherme donc indépendamment de la pression de vapeur d'eau.

II INFLUENCE DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU SUR LE DEROULEMENT D'UNE THERMOLYSE.

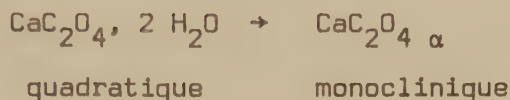
La succession des phases observées au cours de la dégradation thermique d'un hydrate n'est pas toujours la même dans tout le domaine de pression exploré. Si ce phénomène a jusqu'à présent été rarement signalé, cela tient au fait que les travaux sur les hydrates furent fréquemment conduits soit sous la pression atmosphérique, soit sous vide ou faible pression de vapeur d'eau, mais il semble probable que de nombreux exemples en seront donnés si l'on aborde désormais l'étude des hydrates sous tension de vapeur d'eau contrôlée.

L'étude de la thermolyse des oxalates alcalino-terreux fournit plusieurs exemples qui illustrent ce phénomène.

Après avoir perdu l'eau zéolitique qu'ils contiennent, l'oxalate de calcium et l'oxalate de strontium dihydratés éliminent leur eau de structure suivant les processus représentés par les schémas suivants :



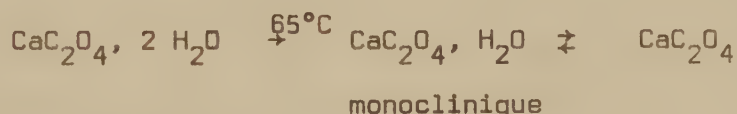
$p < 30 \text{ mm Hg.}$



On constate une perte d'eau CONTINUE du dihydrate à l'anhydre sans observer le passage par la structure du monohydrate.

Le réseau conserve la symétrie quadratique alors que la plus grande partie de l'eau de constitution est éliminée du cristal.

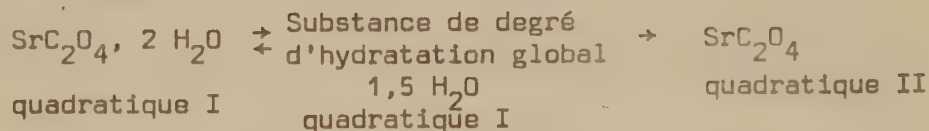
$p > 30 \text{ mm Hg.}$



Le monohydrate apparaît comme phase intermédiaire. La température de transformation du dihydrate en monohydrate est indépendante de la pression.



$p < 40 \text{ mm Hg.}$



Les thermogrammes présentent un pseudo-palier lorsque le degré d'hydratation de la substance atteint environ $1,5 \text{H}_2\text{O}$ mais le réseau quadratique du dihydrate est conservé.

Deux pics ATD caractérisent cette thermolyse qui s'effectue cependant sans qu'apparaisse la phase monohydratée.

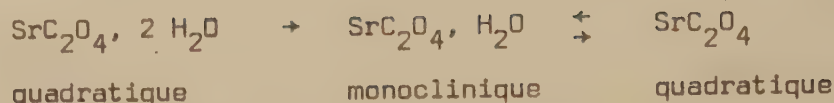
$40 < p < 70 \text{ mm Hg.}$



Les thermogrammes ne présentent plus de pseudo-palier, les courbes ATD ne montrent qu'un seul pic endothermique qui coïncide avec le changement

de structure.

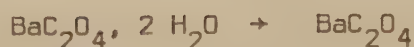
$p > 70 \text{ mm Hg.}$



La dégradation du dihydrate est caractérisée par deux effets thermiques, deux paliers successifs et deux modifications structurales.

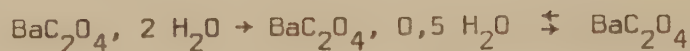
$\text{BaC}_2\text{O}_4, 2 \text{ H}_2\text{O.}$

$4 \text{ mm Hg} < p$



La transformation dihydrate $\rightarrow$ anhydre s'effectue sans qu'apparaisse de phase intermédiaire.

$4 < p < 100 \text{ mm Hg.}$



$p > 100 \text{ mm Hg.}$



Les méthodes expérimentales appliquées à cette étude nous ont permis de mettre en évidence l'influence de la pression sur le déroulement d'une thermolyse. Pour expliquer le rôle joué par ce facteur, il serait nécessaire d'entreprendre une étude cinétique de la dégradation thermique de ces dihydrates.

On a pu remarquer au cours de cette étude que la thermolyse de l'oxalate de calcium monohydraté est également modifiée au-dessus de 80 mm de mercure : la phase anhydre α n'ayant plus alors de domaine de stabilité. Le même phénomène est prévisible pour l'acide oxalique dans un domaine de pression supérieure à 200 mm de mercure. Ici, toutefois la pression n'est pas responsable de cette perturbation qu'il faut imputer au fait que la droite de transition polymorphique vient couper la courbe d'équilibre de déshydratation-réhydratation.

III COMPARAISON DE LA DEGRADATION THERMIQUE ET DE LA REHYDRATATION DE L'ACIDE OXALIQUE ET DES OXALATES ALCALINO-TERREUX.

Il nous a paru intéressant pour terminer, de rapprocher parmi les résultats obtenus au cours de cette étude, ceux concernant les différents hydrates qui présentent des analogies structurales.

Considérons tout d'abord le cas des oxalates monohydratés et remarquons les analogies réticulaires que fait apparaître l'examen des diffractogrammes de deux d'entre eux en particulier : l'oxalate de calcium et l'oxalate de strontium. La maille de $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est centrée et le réseau de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est voisin du mode centré. Il est donc permis, pour effectuer cette comparaison de considérer la pseudo-maille de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en adoptant la valeur moitié du paramètre b retenu précédemment dans ce mémoire. Le tableau 23 montre alors la succession identique de la plupart des plans réticulaires, ce qui témoigne de structures voisines pour ces deux sels.

TABLEAU 23

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $a = 6,29 \text{ \AA} \quad b = 7,30 \text{ \AA} \quad c = 9,97 \text{ \AA}$ $\beta = 106^\circ 58'$				$\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $a = 6,45 \text{ \AA} \quad b = 7,50 \text{ \AA} \quad c = 10,24 \text{ \AA}$ $\beta = 105^\circ 30'$			
I	d_{obs}	d_{cal}	h k l	I	d_{obs}	d_{cal}	h k l
100	5,94	5,92	$10\bar{1}$	100	6,10	6,04	$10\bar{1}$
90	3,645	3,65	020	90	3,76	3,75	020
70	2,96	2,94	$20\bar{2}$	80	3,04	3,02	$20\bar{2}$
25	2,896	2,89	$21\bar{1}$	5	2,94	2,96	$21\bar{1}$
25	2,83	2,84	121	5	2,88	2,87	210
				10	2,63	2,63	103
60	2,486	2,50	211	2	2,59	2,59	211
80	2,35	2,35	$11\bar{4}$	25	2,40	2,40	$11\bar{4}$
10	2,20	2,21	$20\bar{4}$	25	2,26	2,25	$20\bar{4}$
40	2,07	2,07	123	5	2,16	2,15	123

Malgré ces analogies structurales, les comportements de ces deux sels, lors de la perte ou de la fixation de leur molécule d'eau de constitution sont très différents. L'oxalate de calcium monohydraté perd et réin-

tègre instantanément sa molécule d'eau et le départ de celle-ci ne provoque qu'un remaniement très modéré du réseau comme l'attestent les valeurs des paramètres regroupés dans le tableau 24.

TABLEAU 24

Données récapitulatives concernant les paramètres cristallins, les schémas de déshydratation et de réhydratation et les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standards attachées aux divers équilibres.

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{97^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \alpha \xrightleftharpoons{\quad} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \beta$$

$a = 6,12 \text{ \AA}$	$\Delta H = 11,7$	$a = 6,54 \text{ \AA}$	$a = 5,30 \text{ \AA}$
$b = 3,60 \text{ ''}$	$\Delta S = 28,7$	$b = 7,85 \text{ ''}$	$b = 6,09 \text{ ''}$
$c = 12,09 \text{ ''}$		$c = 6,08 \text{ ''}$	$c = 5,51 \text{ ''}$
$\beta = 106^\circ 12'$			$\beta = 115^\circ 30'$

$$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{182^\circ\text{C}} \text{CaC}_2\text{O}_4 \alpha \xrightarrow{\quad} \text{CaC}_2\text{O}_4 \beta$$

$a = 6,24 \text{ \AA}$	$\Delta H = 15,7$	$a = 6,30 \text{ \AA}$
$b = 14,58 \text{ ''}$	$\Delta S = 28,9$	$b = 14,66 \text{ ''}$
$c = 9,89 \text{ ''}$		$c = 9,74 \text{ ''}$
$\beta = 107^\circ$		$\beta = 107^\circ$

$$\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\quad} \text{SrC}_2\text{O}_4$$

$a = 6,45 \text{ \AA}$	$\Delta H = 18,3$	$a = 12,92$
$b = 7,50 \text{ ''}$	$\Delta S = 39,9$	$c = 5,01$
$c = 10,24 \text{ ''}$		
$\beta = 105^\circ 30'$		

$$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{BaC}_2\text{O}_4$$

OBSERVATIONS

- 2 pics ATD de déshydratation.
- réversibilité parfaite.
- cas d'énantiotropie du polymorphisme cristallin.

- 2 pics ATD de déshydratation.
- réversibilité parfaite.
- transformation topotactique.

- 1 seul pic ATD
- réaction imparfaitement réversible.

- 1 seul pic ATD
- réaction irréversible.

ΔH exprimée en Kcal/mole

ΔS exprimée en cal/mole/degré

Le système formé par l'oxalate de strontium et la vapeur d'eau est imparfaitement réversible et la perte de sa molécule d'eau entraîne des modifications structurales beaucoup plus importantes que les précédentes et qui font passer la symétrie de la maille du système monoclinique au système quadratique. Les mécanismes de la déshydratation de ces deux sels sont également distincts : nous avons constaté pour l'oxalate de calcium une transformation cristalline très rapide suivie de la vaporisation de l'eau vraisemblablement physisorbée à la surface des cristallites alors que pour l'oxalate de strontium, la transformation cristalline se poursuit durant tout le développement du pic enthalpique.

Faute de monocristaux de taille suffisante, nous n'avons pu déterminer le système de symétrie et les paramètres de la maille de l'oxalate de baryum monohydraté et ne pouvons poursuivre plus avant la comparaison structurale mais on peut seulement remarquer que la déshydratation de ce sel présente des caractères encore différents de ceux des oxalates précédents en ce sens que la réaction est ici irréversible et que la température de déshydratation est indépendante de la pression. Il semble en effet, dans ce cas qu'une modification structurale commande le départ de l'eau.

Remarque assez curieuse, la déshydratation de l'acide oxalique dihydraté présente par contre des analogies certaines avec celle de l'oxalate de calcium monohydraté. Les diagrammes pression-température montrent que les zones de stabilité de l'hydrate et des deux variétés polymorphiques de l'anhydre sont séparées dans l'un et l'autre cas par une courbe d'équilibre qui vient couper l'isotherme le long de laquelle s'effectue la transition ; de plus, chaque déshydratation est caractérisée par deux pics enthalpiques dont le second est dû comme en témoignent les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standards à la vaporisation de l'eau, qui, après avoir quitté le réseau, se trouve physisorbée à la surface des cristallites.

Rapprochons pour terminer les résultats relatifs aux oxalates alcalino-terreux dihydratés. Ceux de calcium et de strontium sont considérés comme parfaitement isomorphes. Ils cristallisent dans le système quadratique et leur groupe d'espace est $I 4/m$, les paramètres absolus de leurs mailles sont également voisins ($a = 12,30 \text{ \AA}$, $c = 7,34 \text{ \AA}$ pour la weddellite ; $a = 12,82 \text{ \AA}$ et $c = 7,50 \text{ \AA}$ pour l'oxalate de strontium polyhydraté). Les cations Ca^{++} et Sr^{++} sont liés chacun à huit atomes d'oxygène dont deux de l'eau et six du groupement $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$. La distance Sr-O est en moyenne $2,59 \text{ \AA}$ et Ca-O $2,45 \text{ \AA}$. Ces réseaux très voisins acceptent l'un et l'autre une certaine quantité d'eau non stoechiométrique : une mole peut se loger dans le réseau de la weddellite, une demi-mole dans celui de l'oxalate de strontium. Bien que les mécanismes de déshydratation ne soient pas rigoureusement identiques, il est cependant certain que des analogies caractérisent les grandes lignes de leur thermolyse. L'un et l'autre présentent ce caractère commun et assez particulier de perdre son eau de constitution suivant des processus différents selon la valeur de la pression de vapeur d'eau à laquelle l'échantillon est soumis. Aux basses pressions, la déshydratation s'effectue sans qu'il y ait passage par une phase intermédiaire entre le dihydrate et l'anhydre et, pour des pressions de vapeur d'eau plus élevées,

la phase monohydratée apparaît dans l'un et l'autre cas.

L'oxalate de baryum dihydraté se distingue des deux précédents en ce sens qu'il ne contient pas d'eau zéolitique, et que son réseau cristallin possède vraisemblablement une symétrie monoclinique ; il présente néanmoins des processus de déshydratation fonction de la pression ; caractérisés entre autres par une transformation directe en phase anhydre sous vide et l'apparition aux pressions plus élevées d'une phase monohydratée.

Etant donné la différence de taille des ions de ce groupe : Ca^{++} (0,99 Å), Sr^{++} (1,12 Å), Ba^{++} (1,34 Å), il est normal que les résultats trouvés soient peu homogènes. L'anion étant le même, c'est en effet l'encombrement du cation qui préside aux modifications structurales et aux variations des forces de liaison avec l'eau lorsqu'on passe d'un oxalate de calcium à celui de strontium et de baryum de même teneur en eau ; et bien que pour certains des sels étudiés, le système de symétrie soit le même et les paramètres absolus des mailles comparables, les faibles différences qui existent dans les distances et l'arrangement des ions sont suffisants pour différencier les forces de liaison de l'eau. Il en résulte par conséquent l'observation d'un mécanisme distinct lorsqu'on élimine ou qu'on fixe cette eau de constitution.

RESUME

I REALISATION D'UN APPAREILLAGE INEDIT.

Notre étude des hydrates de l'acide oxalique et des oxalates alcalino-terreux impliquait tout d'abord une adaptation des diverses techniques expérimentales mises en oeuvre afin que les conditions opératoires auxquelles est soumis l'échantillon tiennent compte des principaux facteurs de la réaction. La thermogravimétrie ayant déjà fait l'objet de cette adaptation au Laboratoire, il nous restait à faire un travail identique pour les autres méthodes d'investigation classiques. C'est ainsi que nous avons conçu et réalisé une enceinte chauffante et étanche permettant d'opérer sous atmosphère contrôlée et d'effectuer simultanément, sur un échantillon unique l'analyse par diffraction des rayons X et l'analyse thermique différentielle.

Les principales caractéristiques de ce dispositif sont les suivantes :

- Le four est une cavité sphérique en alumine frittée dont l'échantillon occupe le centre et qui supporte une résistance de platine rhodié permettant une mise en température jusqu'à 1200°C. La réémission calorifique par la paroi sphérique réfléchissante crée une zone isotherme de diamètre supérieur à celui de l'échantillon qui se trouve ainsi en équilibre thermique.

- Les fenêtres de béryllium, transparentes aux rayons X, sont disposées de façon à permettre l'exploration d'un domaine angulaire de Bragg jusqu'à 60°.

- Le porte-échantillon circulaire d'un accès et d'un réglage faciles est séparé en deux demi-coupelles dans le plan horizontal, ce qui permet l'incorporation dans cette enceinte de l'analyse thermique différentielle et assure des positions absolument symétriques par rapport au centre de la sphère de l'échantillon à étudier et de la substance de référence.

- Enfin, l'étanchéité de ce dispositif et sa liaison à un groupe de pompage et à une source de vapeur d'eau permet le travail sous vide ou sous tension de vapeur d'eau contrôlée jusqu'à 300 mm de mercure.

L'intérêt de l'adaptation, à l'étude des hydrates, des méthodes expérimentales classiques réside :

a) - dans la possibilité de soumettre l'échantillon à une pression de vapeur d'eau contrôlée, ce qui permet d'une part l'établissement du diagramme pression-température des phases observées au cours de la déshydratation et de la réhydratation de la substance étudiée, et d'autre part fait ressortir L'INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LES MECANISMES REACTIONNELS.

b) - dans la liaison qui a pu être établie entre l'aspect structural et l'aspect énergétique de la réaction. De la comparaison chronologique des résultats de l'analyse thermique différentielle et de l'analyse par diffraction des rayons X synchronisées et appliquées au même échantillon, nous pouvons déduire l'influence du départ de l'eau sur la stabilité du réseau cristallin.

II RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les hydrates étudiés sont les suivants :

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaC}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$	$\text{SrC}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$	$\text{BaC}_2\text{O}_4, 0,5 \text{H}_2\text{O}$
	$\text{CaC}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{SrC}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}, 0,5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{BaC}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$
	$\text{CaC}_2\text{O}_4, 3 \text{H}_2\text{O}$		$\text{BaC}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$
			$\text{BaC}_2\text{O}_4, 3,5 \text{H}_2\text{O}$

L'application des méthodes expérimentales précédentes a conduit pour chacun d'eux à la série des résultats suivants :

a) - détection et identification chimique et diffractométrique de toutes les phases intermédiaires qui apparaissent au cours de la déshydratation et de la réhydratation.

b) - tracé d'un diagramme pression-température où sont définis les domaines de stabilité ou de métastabilité de chacune de ces phases.

c) - détermination des valeurs de l'enthalpie et de l'entropie normales de la réaction dans le cas d'un équilibre.

d) - mise en évidence du mécanisme de déshydratation et de réhydratation, de la nature des transformations et éventuellement de la proportion d'eau liée et d'eau libre dans le cristal.

De ces études systématiques, nous dégagerons quelques résultats qui ne ressortent pas de l'énumération précédente.

- MISE EN EVIDENCE DE PHASES NOUVELLES telle que la variété α de l'oxalate de calcium anhydre dont les paramètres de la maille monoclinique sont donnés. Détermination du degré d'hydratation maximal de la weddellite et de l'oxalate de strontium polyhydraté.

- DETERMINATION DE LA NATURE DES TRANSFORMATIONS CRISTALLINES et notamment mise en évidence d'un cas de topotaxie à propos de la thermolyse de l'oxalate de calcium monohydraté et d'un cas d'énantiotropie du polymorphisme cristallin observé lors de la transformation des variétés α et β de l'acide oxalique anhydre.

- DETECTION DU MECANISME DE DEPART DE L'EAU DE STRUCTURE, Trois mécanismes possibles sont envisagés. Ou bien, et il semble que ce soit le cas le plus fréquemment observé, le départ de l'eau du cristal entraîne la transformation cristalline : le développement du pic enthalpique et la modification des raies du diffractogramme sont alors simultanés. Ou bien la rupture des liaisons de l'eau a lieu d'abord, soit sans provoquer de modification cristalline, soit en entraînant une transformation brusque mais modérée du réseau ; l'élimination de l'eau vraisemblablement réadsorbée à l'état liquide sur la surface des cristallites s'effectue ensuite. Ou enfin, mais plus rarement une modification structurale du réseau provoque le départ de l'eau de constitution.

- MISE EN EVIDENCE D'UNE MODIFICATION NETTE DE LA THERMOLYSE DE CERTAINS HYDRATES SUIVANT LA VALEUR DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU A LAQUELLE ILS SONT SOUMIS. Ce dernier résultat est relatif aux oxalates de calcium et de strontium dihydratés.

BIBLIOGRAPHIE

GENERALITES

- (1) F. LAVANANT Thèse Ingénieur Docteur DIJON (1963)
- (2) R. THIARD Thèse de Doctorat 3^{ème} Cycle DIJON (1965)
- (3) M.H. GRANGE C.R. Acad. Sci. Fr. (1964) 259 p. 3277-80
- (4) P. BARRET, R. THIARD C.R. Acad. Sci. Fr. (1965) 260 p. 2823-26
- (5) P. BARRET Bull. Soc. Chim. Fr. (1957) 165 p. 912
- (6) A. TISELIUS et S. BROHUIT Z. Physik Chem. (1934) A 168 p. 248-56

CELLULES CHAUFFANTES

- (7) (H) E.A. WOOD Rev., Sci. Instr. (1956) 27 p. 60
- (8) M.M. MARKOWITZ, J.M. KISHEL et R.F. CREE Rev. Instr. (1958) 29 p. 248
- (9) (H) K.J. NOTZ, C.W. HUNTINGTON et W. BURKHARDT Eng. Chem (1962) 1 p. 213
- (10) D.K. DAS et D.T. PITMAN Pittsburgh Diffraction Conf. (1959)
- (11) R.L. STONE Co (1960)
- (12) (H) E.L. MOORE et J.S. METCALF Advances in X-Ray Analysis (1962) vol. 5
p. 276 (Plenum Press)
- (13) (H) I. CORVIN, F. SCHOSSBERGER et T. TICULKA Advances in X-Ray Analysis (1962)
vol. 5 p. 221 (Plenum Press)
- (14) (H) L.S. BIRKS et H. FRIEDMAN Rev. Sci. Instr. (1947) 18 p. 576
- (15) (H) W.A. BASSETT et D.M. LAPHAM Am. Min. (1957) 42 p. 548
- (16) (H) C. ROSEN, E. BANKS et B. POST Acta Cryst. (1956) 9 p. 475-477

- (17) (H) B.J. SKINNER, D.B. STEWART et J.C. MORGENSTERN Am. Min. (1962) 47 p. 962
- (18) (H) L.S. BIRKS Rev. Sci. Instr. (1954) 25 p. 963
- (19) (H) P. CHIOTTI Rev. Sci. Instr. (1954) 25 p. 683
- (20) (H) J.R. JOHNSON et G.D. WHITE J. Am. Cer. Soc. (1956) 39 p. 227
- (21) (H) J.A. PERRI, E. BANKS et B. POST J. Appl. Phys. (1957) 28 p. 1272
- (22) (H) S.W. KENNEDY et L.D. CALVERT J. Sci. Instr. (1958) 35 p. 61
- (23) (H) J. INTRATER et S. HURWITT Rev. Sci. Instr. (1961) 32 p. 905
- (24) (H) E. RYBA et P. CHIOTTI Advances in X-Ray Analysis (1961) vol. 5 p. 257
- (25) (H) P.J. BALDOCK et T.W. BAKER (1962) AERE, Report M. 1069
- (26) (H) G.H. COCKETT et C.D. DAVIS J. Iron Steel Inst. (1963) 201 p. 110
- (27) D.K. SMITH Norelco Reporter (1963) 10 p. 19
- (28) (H) J.A. PERRI, E. BANKS et B. POST J. Appl. Phys. (1957) 28 p. 1272
- (29) Instrument referred to in New Scientist, (19 december 1963) 20 p. 735
At General Electric Company Hirst Research Centre (Wembley)
- (30) E.A. KELLETT et E.G. STEWARD J. Sci. Instr. (1962) 29 p. 306
- (31) (H) S.M. LANG et E.W. FRANKLIN (1962) Report ARL 62-315 (Owens-Ill. Tech.
Ctr, Toledo, Ohio) - AD 277190,
- (32) P.F. KONOVALOV, A.U. EFFREMOV et B.V. VOLKONSKII (1958)
Traduction du russe publiée par National Science Fondation, Washington
et dept. of Interior
- (33) R.A. ROWLAND, E.J. WEISS et D.R. LEWIS J. Am. Cer. Soc. (1959) 42 p. 133
- (34) E.J. WEISS et R.A. ROWLAND Am. Min. (1956) 41 p. 117
- (35) H.T. HEAL ET J. SAVAGE Nature (1949) 164 p. 105
- (36) H.T. HEAL, E. GILLAM et D.G. COLE J. Sci. Instr. (1952) 29 p. 380
- (37) (H) R.G. BUTTERS et J.G. PARR Can. Jnl. Techn. (1955) 33 p. 117
- (38) R.E. GRIM et G. KULBICKI Bull. Soc. Franc. Cer. (1957) 36 p. 21
- (39) H. EBEL Acta Physica Austriaca (1962) 15 p. 24

- (40) R.K. SCOTT et E. RUH J. Amer. Cer. Soc. (1963) 46 P. 513
- (41) C.D. GRAHAM et R.W. CAHN J. Metals (1956) 8 p. 504
- (42) A. Van VALKENBERG et H.F. Mc MURDIE J. Res. Nat. Bur. Stand. (1947)
38 p. 415
- (43) H.T. SUMSIÓN et H.G. SOWMAN GE Report-KAPL-1303 (1955)
- (44) (H) J.N. Van NIEKERK J. Sci. Instr. (1960) 37 P. 172
- (45) H.P. LEIGHLY, Jr. Rev. Sci. Instr. (1960) 31, p. 752
- (46) H.T. HEAL, E. GILLAM et D.G. COLE J. Sci. Instr. (1952) 29 p. 380
- (47) I.J. Mc KEAND et R.K. HURSH J. Am. Cer. Soc. (1955) 38 p. 63
- (48) J. SPREADBOROUGH et J.W. CHRISTIAN J. Sci. Instr. (1959) 36 p. 116
- (49) (H) F.M. WAHL Advances in X-Rays Analysis vol. 5 (1961) p. 264
- (50) Y. ICHIKAWA MS. Thesis (New-York State College of Ceramics, Alfred,
N.Y. (1954)
- (51) Tem-Pres Inc. (1959) and H.A. Mac KINSTY (1959) Am. Cer. Soc. Meeting
(1961)
- (52) R.F. KRUH (1959) Communication personnelle à W.J. CAMPBELL
Report U.S. Bur. mines RI 5738 (1961)
- (53) E.E. MAUST et W.E. WARNKE (1962) U.S. Bureau of Mines Report RI 5946
- (54) P.J.A. Mc KEOWN J. Sci. Instr. (1956) 33 p. 386
- (55) G.K. WILLIAMSON et A. MOORE J. Sci. Instr. (1956) 33 p. 107
- (56) J. BOSKOVITS, M. ROILES, A. THEODOSSIOU et K. ALEXOPOULOS Acta Cryst.
(1958) 11 p. 845
- (57) (H) F.A. MAUER et L.H. BOLZ Nat. Bur. Standards (1953) Report No 3148
- (58) (H) W.J. CAMPBELL, S. STECURA et C. GRAIN (1961) Report U.S. Bur. Mines
R.I. 5738
- (59) (H) C.R. HOUSKA and E.J. KEPLIN J. Sci. Instr. (1964) 41 23
- (60) RIGAKU-DENKI Co. Ltd. et Y. SHIMURA Rev. Sci. Instr. (1961) 32 p. 1404
- (61) (H) W.L. BAUN (1960) WADC Techn. Note 59-139

- (62) R.H. WILLENS Rev. Sci. Instr. (1962) 33 p. 1069
- (63) Appareil construit par RICH-SEIFERT et Co. (HAMBOURG)
- (64) A.P. WANGSGARD Trans. Am. Soc. Met. (1942) 30 p. 1303
- (65) R.E. DREIKORN Advances in X-Ray Analysis (1961) vol. 5 p. 213
- (66) K.M. MERZ, W.R. BROWN et H.P. KIRCHNER J. Amer. Cer. Soc. (1962) 45
p. 531
- (67) (H) Appareil construit par MRC Manufacturing Corporation
- (68) Cité par LANG-FRANKLIN (1962) WADC Techni. Report 57-667
- (69) (H) W.J. CAMPBELL, S. STECURA et C. GRAIN Advances in X-Ray Analysis Denver
(1962) vol. 5 p. 169
- (70) H.J. GOLDSCHMIDT et J. CUNNINGHAM J. Sci. Instr. (1950) 27 p. 177
- (71) J.A. BRAND et H.J. GOLDSCHMIDT J. Sci. Instr. (1956) 33 p. 41
- (72) R.L. BERRY, W.G. HENRY et G.V. RAYNOR J. Instr. Metals (1951) 78 p. 643
- (73) R.S. PEASE J. Sci. Instr. (1955) 32 p. 476
- (74) W. JOHNSON J. Sci. Instr. (1961) 38 p. 373
- (75) J.D. WILKINSON et L.D. CALVERT Rev. Sci. Instr. (1963) 34 p. 545
- (76) G. PHRAGMEN et A. WESTGRAN Z. Physik Chem. (1922) A 102
- (77) W. COHN Z. Physik (1928) 50 p. 123
- (78) P.M. de WOLF Acta Cryst. (1948) 1 p. 207
- (79) (H) F.A. MAUER et L.H. BOLZ Advances in X-Ray Analysis (1962) p. 229
- (80) E. ARUJA, H.J. WELCH et W. GUTT J. Sci. Instr. (1959) 36 p. 16
- (81) M. BERNARD et JAFFRAY Journal de Phys. () n° 6 p. 616
- (82) G.R. ANTELL British Journal of Applied Physics (1961) vol. 12 p. 687

PYCNOMETRES

- (83) N. GERARD Rés. Comm. Bull. Soc. Chim. Fr. (1965) p. 1263
- (84) W. GRUNDER et H. SIMON Metal. u. erg. (1949) 2 p. 139
- (85) R. COLLONGUES Thèse (1954)
- (86) H. MONDANGE dans Thèse de M. LAFFITTE (1958) PARIS

ACIDE OXALIQUE

- (87) W.H. ZACHARIASEN Z. Krist. A. (1934) vol. 89 p. 442
- (88) J.M. ROBERTSON et J. WOODWARD J. Chem. Soc. (1936) p. 1817
- (89) R. BRILL, C. HERMANN et Cl. PETERS Naturwiss. (1939) vol. 27 p. 677
- (90) R. BRILL, C. HERMANN et Cl. PETERS Ann. Physik (1942) vol. 42 p. 367
- (91) J.D. DUNITZ et J. M. ROBERTSON J. Chem. Soc. (1947) p. 142
- (92) J. GILLIS Acta Cryst. (1948) vol. 1 p. 174
- (93) F.R. AHMED et D.W.J. CRUICKSHANK Acta Cryst. (1953) vol. 6 p. 385
- (94) J. ITOH, R.U. KUSAVA, R. KIRIYAMA et S. YAMUBOGO J. Chem. Phys. (1953)
vol. 21 p. 1895
- (95) G.E. PRINGLE Acta Cryst. (1954) vol. 7 p. 716
- (96) B.S. GARRETT U.S. Atomic Energ. Comm. ORNL. (1954) vol. 149 p. 1745
Solid State Physics Ed. CG. Shull et E.O. WOLLAN Academic Press
New-York (1956) vol. 2 p. 157
- (97) A.S. RAO Z. Phys. (1935) vol. 94 p. 536
- (98) HIBBEN J. Chem. Phys. (1935) vol. 3 p. 675
- (99) ANGUS et LECKIE J. Chem. Phys. (1936) vol. 4 p. 83
- (100) ANANTHAKRISHNAN Proc. Indian Acad. Sci. (1937) vol. 5 p. 200

- (101) E. CANALS C.R. Acad. Sci. Paris (1938) 206 p. 1179
- (102) L. BARDET J. Chim. Phys. t. 50 (1953) n° 1 p. 390
- (103) A. WEIL C.R. Acad. Sci. (1954) 238 p. 576
- (104) DOUVILLE, C. DUVAL et J. LECOMTE Bull. Soc. Chim. (1942) vol. 9 p. 548
- (105) L.J. BELLAMY et R.J. PACE Spectrochemica Acta (1963) vol. 19 p. 435
- (106) J. ITOH, R. KUSAVA et R. KIRIYAMA Mem. Inst. Sci. and Inc. Research Osaka Univ. (1957) vol. 14 p. 1-24
- (107) HOFFMANN et MARK Z. Physikal Chem. (1924) vol. 3 p. 321
- (108) J.B. HENDRICKS Z. Krist. (1935) vol. 91 p. 48
- (109) E.G. COX, J.W. DOUGILL et G.A. JEFFREY J. Chem. Soc. p. 4854 (1952)
- (110) W.A. NOYES et D.E. WOBBE J. Amer. Chem. Soc. (1926) vol. 48 p. 1881
- (111) R.S. BRADLEY et COTSON J. Chem. Soc. (1953) p. 1684
- (112) BELL J. Amer. Chem. Soc. (1940) p. 72
- (113) N. OKAZAKI et E. TAKEMURA Bull. Chem. Soc. Jap. (1961) vol. 34 n° 7 p. 977
- (114) A.W.C. MENZIES et F.T. MILES J. Amer. Chem. Soc. (1934) vol. 56 p. 3502
- (115) J.S. ANDERSON, R.H. PURCELL, A. KING, F.W. JONES, H.J. EMELEUS et H.V.A. BRISCOE J. Chem. Soc. (1937) p. 1492
- (116) W.W. WENDLANDT et J.A. HOIBERG Anal. Chim. Acta (1963) vol. 28 p. 506
- (117) E. NEIRA et M.L. CANUT Bul. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (G) (1962) vol. 60 p. 195
- (118) BAXTER et LANSING J. of Amer. Chem. Soc. (1920) vol. 42 p. 419
- (119) BAXTER et COOPER J. of Amer. Chem. Soc. (1924) vol. 46 p. 923
- (120) TAKAGI et OOMI J. Soc. Chem. Ind. Japan (1939) 42 p. 302
- (121) J.B. BOOKEY et N.E. TOMES J. of the Iron and Steel Institut (1952) v. 172 p. 86
- (122) N. GERARD, A. THRIERR-SOREL et G. WATELLE-MARION C.R. Acad. Sci. Paris (1966) 262 p. 733
- (123) N. GERARD, G. WATELLE-MARION et A. THRIERR-SOREL Bull. Soc. Chim. Fr. (sous presse)

OXALATES DE CALCIUM

- (124) E.E. SCHMID Annalen der Chemie u. pharm. (1856) 97 p. 240
- (125) G. HOLZNER Flora (1864) 74 p. 279
- (126) G. KOHL Kalksalze in der Pflanze Marburg (1889)
- (127) L. RADLKOEFER Sitzungsher d. München Akadem. Wiss. (1890) 20 p. 114
- (128) B. FRANK Lehrbuch d. Bot. Leipzig (1892) p. 59
- (129) BOLZUNG Journ. de Bot. (1894) 8 p. 213
- (130) B. GRAM Mémoires de l'Acad. royale des Sciences et Lettres du Danemark
Copenhague 2ème série (1909) 8 p. 2
- (131) G. RODILLON Bull. Sci. pharm. (1920) 28 p. 249-55
- (132) A. FREY Linsbauer's Hdb d. Pflanzen anatomie (1929) 3/1 a p. 90
- (133) W.J. JOUNG Z. ver dt. Zückerind (1908) 45 p. 806
- (134) K. FEHLMANN Mitt. a d geb. Lebensmittelunsters u. hygiène, veröff
v. schweizer Gesundheitsamst (1911) 2 p. 179-220
- (135) H. WITTE Z. öffentl. Chem. (1912) 18 p. 366
- (136) G. BUCHNER Z. öffentl. Chem. (1913) 19 p. 132
- (137) C. GRIEBEL Hdb. d. Lebensmittelchimie (1938) 5 p. 362 Berlin
- (138) S. SERKOWSKI MODZENSKI Zeitschri. f. physiol. Chemie (1910) 70 p. 264
- (139) G. HAMMARSTEN Compt. Rend. Labo. Carlsberg (1928) vol. 17 n° 11 p. 1
- (140) A.T. JENSEN Acta Chir. Scand. (1941) 84 p. 207 et 85 p. 473
- (141) E.L. PRIEN et D. FRONDEL J. ur. (1947) 57 p. 961-991
- (142) C. MILTON et J.M. AXELROD Journ. Mammalogy (1951) 32 p. 139-54
- (143) F. SLAVIK Ceska Acad. (1908) 17 n° 38 p. 8
- (144) H.G. UNGEMACH Bull. Soc. Min. Min. France (1909) 32 p. 20-34
- (145) B. JEZEK Bull. Acad. Sci. de Bohème (1911) 16 p. 9-19
- (146) E.T. WHERRY Journ. Wash. Acad. Sci. (1922) 12 p. 196-200

- (147) W.W. RUBEY et N.W. BASS Kansas State Geol. Survey Bull (1925) 10 p. 1-86
- (148) N.B. VASSOYEVICZ et N.K. RAZMOVSKY Mém. Soc. Russe Mineral. (1928) 57
p. 275-300
- (149) W.A. COBBAN Bull. Am. Soc. Assoc. petroleum geologists (1951) 35
p. 2170-2198
- (150) W.T. PECORA et J.H. KERR Am. Min. (1954) 39 p. 208-214
- (151) C. CIPRIANI et L. FRANCHI Boll. soc. geol. it. (1958) 79 p. 555-64
- (152)) A.J. GUDE, E.J. JOUNG, V.C. KENNEDY et L.B. RILEY Am. Min. (1960) 45
p. 1259-1265
- (153) R. HONNEGER Vierteljahrschrift der Naturf. Gesel. in Zürich (1952) 97
p. 1-44
- (154) H.J. ARNOTT, F.G.E. PAUTARD, H. STEINFINK Nature (1965) 208 p. 1197
- (155) G. COCCO Rend. acc. naz. dei Lincei ser. 8 (1961) 31 p. 292-298
- (156) G. COCCO et C. SABELLI Atti. Sor. Tosc. Sci. nat. Résid. Pisa ser. A
(1962) 69 n° 2 p. 289-98
- (157) H.N. TEREM et S. TUCARBASI Rés. Fac. Sci. Univ. Istambul (1958) 23 ter
C p. 14-25
- (158) B. SAGORTCHEW Z. Phys. Chem. Abt. A (1938) p. 153
- (159) J. KRUSTINSON Z. anal. Chem. (1939) 117 p. 330
- (160) C. DUVAL et S. PELTIER Anal. Chim. Acta (1947) 1 p. 355
- (161) S. AKALAN Thèse Istambul (1942)
- (162) J. LECOMTE, TH. POBEGUIN et J. WYART J. Phys. (1945) n° 1 p. 23-27
- (163) H. PETERS et H.G. WIEDMANN Z. anorg. u. allgem. Chem. (1959) 300
p. 142-155
- (164) P.L. WATERS Nature (1956) 178 p. 324
- (165) B.V. STRIZHKOV A.V. LAPISTSKII et L.G. VLASOV Zhuren, neorgan khimii
(1962) 7 p. 345
- (166) S. GAL, F. PAULIK, L. ERDEY et J. BAYER Periodica Polytechni. (1963)
7 (3) p. 215-22
- (167) L. WALTER-LEVY et J. LANIEPCE C.R. Acad. Sci. Paris (1964) 259 p. 4685

- (168) W.F. JAKOB et E. LUCZAK Roczniki chemji (1929) 9 p. 415
- (169) Th. POBEGUIN Thèse Paris (1943)
- (170) L. WALTER-LEVY et J. LANIEPCE C.R. Acad. Sci. Paris (1962) 254 p. 107
- (171) V. KOHLSCHÜTTER et J. MARTI Heb. Chim. Acta (1930) 13 p. 929
- (172) A. FREY Vierteljahr. Naturf. Ges. Zürich (1925) 70 p. 1-65
- (173) F.A. BANNISTER, M.H. HEY et K.P. OAKLEY Nature (1947) 160 p. 470
- (174) F.A. BANNISTER, M.H. HEY Discovery Reports (1936) 13 p. 60
- (175) A. SOUCHAY et E. LENSSEN Am. d. Chem. U. Pharm. (1856) 100 p. 308
- (176) N.A. KLASSENS, W.G. PERDOC, P. TERPSTRA Z. Krist. (1937) A 96 p. 227
- (177) H.V. PHILIPSBORN Protoplasma (1952) 41 p. 415
- (178) C. STERLING Acta Cryst. (1965) 18 p. 917
- (179) B.C. PURKAYASTHA et S.N. BATTACHARYYA Inorg. Nucl. Chem. (1955) 10
p. 103-109
- (180) L. WALTER-LEVY et J. LANIEPCE C.R. Acad. Sci. Paris (1962) 254 p. 296
- (181) R. HOCART, N. GERARD et G. WATELLE-MARION C.R. Acad. Sci. Paris (1964)
258 p. 3709
- (182) R. HOCART, G. WATELLE-MARION, A. THRIERR-SOREL, N. GERARD C.R. Acad.
Sci. Paris (1965) 260 p. 2509-11
- (183) N. GERARD, G. WATELLE-MARION C.R. Acad. Sci. Paris (1965) 261 p. 2363
-66

OXALATES DE STRONTIUM

- (184) G. BRUHNS Z. anorg. allgem. Chem. (1916) 95 p. 210
- (185) BERARD, THOMSON, VAUQUELIN Cités par G. BRUHNS
- (186) WINKLER Angew. Chem. (1918) 31 p. 80
- (187) H.B. ABBEGS Anorg. Chem. Leipzig (1905) p. 232-288
- (188) L. WALTER-LEVY et J. LANIEPCE C.R. Acad. Sci. Paris (1965) 260 p. 3617
-20

- (189) A. SOUCHAY et E. LENSSEN Ann. d. Chem. u. Pharm. (1857) 102 p. 39
- (190) C. STERLING Nature 1965 205 p. 588-89
- (191) G. WATELLE-MARION, N. GERARD, M. LALLEMANT, J.C. FRESSE C.R. Acad. Sci. Paris (1965) 260 p. 6609-12
- (192) A. THRIERR-SOREL, N. GERARD C.R. Acad. Sci. Paris (1966) 262 p.

OXALATES DE BARYUM

- (193) WACKENRODER Ann. d. Chem. 41 p. 315
- (194) THOMPSON Phil. Trans. (1808) p. 63
- (195) DULONG Mem. de la classe de Sc. math. et phys. de l'Institut (1813) 14 - 15 p. 159
- (196) F. BERARD Ann. Chim. (1810) 73 p. 263
- (197) BRETT Journ. für prakt. Chem. (1) 57 p. 365
- (198) Vgl WICKE Ann. d. Chem. 90 p. 101
- (199) GRAHAM Ann. d. Chem. 29 p. 2
- (200) W.O. de GONINCK Bull. Soc. Chim. (1901) 19 p. 110
- (201) E. GROSCHUFF Ber. d. Chem. Gesell. (1901) 34 p. 3313
- (202) A. SOUCHAY et E. LENSSEN Liehigs. am. d. chem. u. pharm. (1856) 99 p. 31
- (203) L. ERDEY, F. PAULIK Magy Ind. Akad. Kem. Ind. oszt. Kozlemen (1955) 5 p. 461
- (204) Ja.A. UGAI Zhur. olskeher Kim. (1954) 24 p. 1315-21
- (205) O. St. TSURNORECHKI et P.D. PESHEV Izo. Navchnoizled Inst. Kinematogra. Radio (Sofia) (1959) 60-2 p. 69-72
- (206) L. WALTER-LEVY et J. LANIEPCE C.R. Acad. Sci. Paris (1965) 261 p. 3788-92
- (207) L. WALTER-LEVY et J. LANIEPCE C.R. Acad. Sci. Paris (1964) 258 p. 217-20
- (208) P. DUGLEUX et A. de SALLIER DUPIN Bull. Soc. Chim. mars 1967 p. 973

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

La transformation ordre-désordre

Vu et approuvé :

Dijon, le 30 Mai 1967

Vu et permis d'imprimer.

Dijon, le 31 MAI 1967

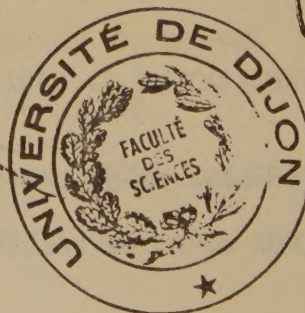
Le Recteur de l'Académie
de DIJON

Maurice Bouchard

M. BOUCHARD

Le Doyen
de la Faculté des Sciences

[Signature]
R. CIR



ERRATA : p. 35 lire thermorégulation au lieu de thermostatisation.
p. 37 lire chromel-alumel au lieu de chromel-aluminel.
p. 57 lire microcristalline au lieu de monocristalline.
p. 80 lire accélération au lieu d'autocatalyse.
p. 124, 128 et 129 lire enthalpie et entropie normales au lieu
d'enthalpie et entropie standards.

